

中文摘要

本研究係以生物淋溶法來探討底泥中重金屬溶出之可能性。藉由二仁溪底泥中所馴養出之原生硫氧化菌作為生物淋溶所需之微生物，在各種控制條件下(包括基質與接種體的添加、接種百分比、基質濃度、總固體物濃度、溫度)，將底泥中硫化物或額外添加還原態硫化物氧化，以形成硫酸進而溶出底泥中重金屬。此外，本研究也以逐步萃取法(sequential extraction procedure, SEP)分析並探討底泥中重金屬各鍵結型態組成(包括可交換態，與碳酸鹽鍵結態，與錳氧化物鍵結態，與鐵氧化物鍵結態以及與有機物鍵結態)，在生物淋溶前後之變化。

本研究結果顯示，在生物淋溶過程中，底泥溶液 pH 值逐漸下降，氧化還原電位則逐漸上升，底泥中硫化物及添加之硫代硫酸鈉逐漸氧化成硫酸鹽，而總可萃取重金屬之溶出效率也隨之增加。

在基質與接種體的添加的試驗中，發現接種體對底泥溶液 pH 值降低之影響比硫添加的影響為高。在不同接種百分比的淋溶試驗中則顯示，高接種百分比能使 pH 值的下降較快。經生物淋溶後，總可萃取重金屬的平均溶出效率之次序為鋅、銅、鎳 > 鉻 > 鈷 > 鉛。除了鈷與鎳以外，鉻、鋅、銅和鉛鍵結型態之分佈在淋溶前後皆較有一致性的分佈變化。

在不同基質濃度的生物淋溶試驗中，發現當基質濃度小於 4.80 g S/L 時，隨著基質濃度含量增加時，其底泥溶液最終 pH 值也隨之下降。當基質濃度大於 4.80 g S/L 時，硫氧化菌之生物氧化作用可能受到抑制，因而使得底泥溶液 pH 值無法下降。總可萃取重金屬之溶出效率以基質濃度含量為 4.80 g S/L 時最佳，其中以鋅的溶出效率為最高，鉛之溶出率則最低。

總固體物之含量(TS)可表示為底泥的緩衝能力。結果發現，此值明顯影響底泥溶液中 pH 值之下降速率。當總固體物含量愈低時，底泥溶液 pH 值

之下降速率愈大。經生物淋溶後，不同重金屬在不同的總固體物含量下，有不同的鍵結行為。

在不同控制溫度的淋溶試驗中顯示，硫氧化菌氧化活性在 37.0 時最為明顯。除了鉛以外，其他重金屬從各鍵結位置之溶出率在 37.0 時最高，25.0 時溶出率稍差，而在 55.0 時之溶出效率則明顯最差。溫度變化對生物淋溶前後各種重金屬鍵結型態之變化有顯著性的影響。在 55.0 時，六種重金屬各鍵結型態間之重新分佈現象最為明顯。



關鍵詞：生物淋溶，硫氧化菌，底泥，重金屬，逐步萃取法

Abstract

The aim of this study is to explore the mobility of heavy metals from contaminated river sediments by using bioleaching process. Indigenous sulfur-oxidizing bacteria (SOB) enriched from the sediments of Ell-Ren river were used to oxidize the reduced sulfur originally existed in sediments or added to sulfuric acid under controlled operational conditions (including percentage of inoculum, percentage of substrate added, total solid content and temperature), which resulted in the mobilization of heavy metals from contaminated sediments. In addition, the changes in metal binding characteristics that occur during bioleaching will be explored by using sequential extraction procedure.

Due to the production of sulfuric acid from the oxidation of reduced sulfur, the accompanying increase of sulfates, decrease of pH and increase of mobility of total extractable heavy metals were found.

Results show that the effect of inoculum adding on pH decrease was more than that of sulfur adding. Higher inoculum percentage could speed up the decrease of pH more during bioleaching. The order of mobilization of total extractable heavy metals (TEHM_S) could be shown as following: Zn, Cu, Ni > Cr > Co > Pb. Except for Co and Ni, the binding fractions of other heavy metals had a consistent variation after bioleaching.

It was found that the sediment pH decreased with the increase of substrate concentration while it was lower than 4.80 gS/L. When the concentration of substrate was higher than 4.80 gS/L, the sediment pH could not drop down, which might be due to the inhibition of biochemical reaction. The optimum dosage of substrate for mobilizing TEHM was found at 4.80 gS/L.

The total sediment solids (TS) represent the buffer capacity of sediment. Consequently, a lower TS leads to a easier likelihood of overcoming the sediment buffer, and hence a lower sediment pH. Different heavy metals showed

different binding behavior at the various TS concentrations.

Of three temperatures tested (25.0 , 37.0 and 55.0), pH decrease was greatest at 37.0 , indicating that, after acclimation, bacterial oxidizing activity is greatest at this temperature. Except for Pb, the optimal temperature for solubilization of total extractable heavy metal was 37.0 . The temperature of bioleaching had a significant impact on changes in partitioning of heavy metals. Transfer of heavy metals between binding fractions was most apparent at 55.0 before and after bioleaching.



Keywords: bioleaching, sulfur oxidizing bacteria, sediment, heavy metal, sequential extraction procedure

誌謝

衷心感謝恩師 余光昌教授，這幾年來的提攜與指導，不論是在學業上或是在為人處事上的諸多關心與教導。並於這段期間，恩師對我的完全信任與尊重，給予我充分的自由與許多可盡情發揮的機會。對恩師，我有說不盡的感激與謝意，僅在此對恩師致上誠摯謝忱。

另外要感謝保健營養系陳淑芬教授、環工系蔡利局教授、化妝品應用與管理系林朝賢教授與工業安全衛生系李美貴教授在實驗及研究上的教導與協助；也要感謝口試委員 高志明教授、李孫榮教授與陳淑芬教授的不吝指正，並提供諸多寶貴意見與建議，使論文更臻於完整，在此也表達個人最深的謝意。

感謝同學們岱曉、智怡、俊智、正宇、佳昌、紋菁、國鎔及茂賢在這些日子以來，所給予的照顧與關心。雖然，一路走來風風雨雨，但因為有你們的相伴，使我有勇氣走過挫折，面對挑戰。在此也特別感謝實驗室的谷元學長及學弟妹們慧琳、聰德、儷瓊、彗紋與嘉琪，你們的幫忙及分擔繁瑣雜務；以及工業衛生實驗室的郁君在實驗上的協助，非常謝謝您們。對於其他未提及但時時關心我的友人，也表達我最誠摯的謝意。

最後，要感謝我最親愛的家人，對我的栽培及包容，尤其是媽媽跟姊姊給予的支持與鼓勵，讓我無後顧之憂順利地完成學業。也要謝謝培昱非常地包容我任性與壞脾氣，適時的關心與體諒。

僅以此論文獻給每一個愛護及關心我的人，願你們一起分享這喜悅。

目錄

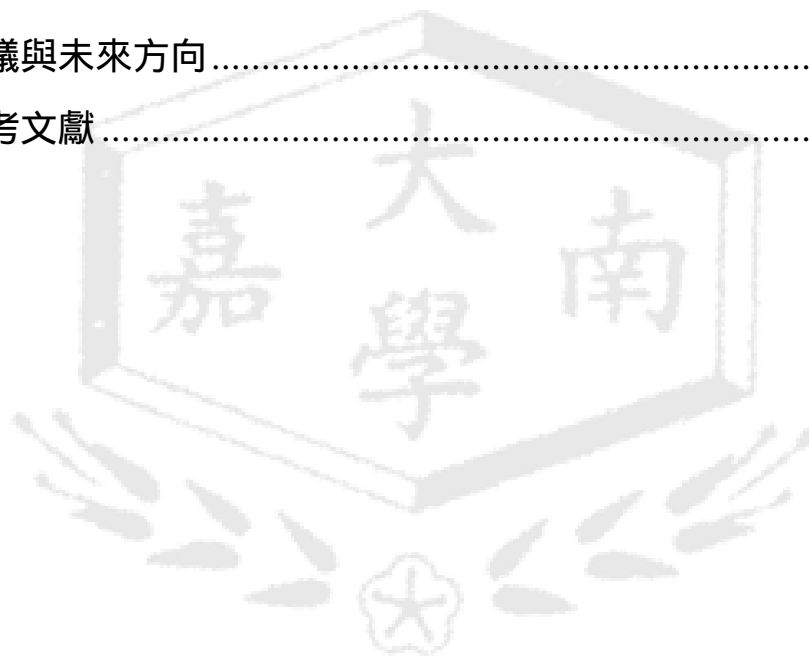
中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VI
表目錄	XI
圖目錄	XIII
第一章 緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	5
2.1 底泥的意義	5
2.1.1 底泥的定義	5
2.1.2 底泥的形成	5
2.1.3 底泥的組成	6
2.2 底泥研究的重要性	6
2.2.1 底泥污染的意義	6
2.2.2 受重金屬污染之底泥對水體環境的影響	7
2.2.3 底泥品質評估	8
2.2.3.1 底泥品質標準之建立	8
2.2.3.2 底泥品質評估方法	8
2.3 底泥的管理策略	9
2.4 底泥中重金屬的意義	10
2.4.1 底泥中重金屬鍵結機制	10

2.4.2	金屬在底泥中鍵結型態.....	12
2.4.3	底泥中鍵結型態之來源及其移動性.....	15
2.4.4	金屬鍵結型態在環境上的意義.....	16
2.5	底泥中污染物的去除方法.....	18
2.5.1	底泥中污染物的種類.....	18
2.5.2	受污染之底泥的處理方法.....	18
2.5.2.1	底泥現地處理法.....	18
2.5.2.2	底泥非現地處理法.....	20
2.5.3	底泥中重金屬的去除方法.....	22
2.6	以生物淋溶法去除底泥中重金屬.....	25
2.6.1	生物淋溶之原理.....	25
2.6.1.1	直接機制(direct mechanism).....	25
2.6.1.2	間接機制(indirect mechanism).....	26
2.6.2	硫化桿菌屬(<i>Thiobacillus</i>)之生物特性.....	27
2.6.3	生物淋溶的影響因素.....	29
2.6.4	生物淋溶之應用.....	29
2.6.4.1	在採礦冶金之應用.....	32
2.6.4.2	在污泥重金屬的去除處理上之應用.....	32
2.6.4.3	在底泥重金屬的去除處理上之應用.....	33
第三章	實驗設備、材料與方法.....	37
3.1	研究流程.....	37
3.2	實驗設備及儀器.....	39
3.3	實驗材料及藥品.....	40
3.4	底泥樣品的採集.....	41
3.5	底泥之物化特性分析.....	41

3.5.1 底泥物化特性分析方法	42
3.6 原生硫氧化菌之馴養	45
3.6.1 馴養方法及步驟	45
3.7 生物淋溶試驗.....	46
3.7.1 生物淋溶試驗方法及步驟	46
3.7.2 生物淋溶試驗實驗分析項目及方法	46
3.7.3 生物淋溶試驗操作條件之探討.....	47
3.7.3.1 基質和接種體的添加對生物淋溶試驗之影響.....	47
3.7.3.2 不同接種百分比(v/v)對生物淋溶試驗之影響	48
3.7.3.3 不同基質濃度對生物淋溶試驗之影響	48
3.7.3.4 不同固體物濃度對生物淋溶試驗之影響.....	48
3.7.3.5 不同溫度對生物淋溶試驗之影響.....	49
3.8 底泥中重金屬鍵結型態之分析.....	49
3.8.1 逐步萃取法操作條件與流程.....	50
第四章 結果與討論.....	54
4.1 底泥之物化特性分析	54
4.1.1 泥樣 A 之物化特性分析	54
4.1.2 泥樣 B 之物化特性分析.....	58
4.2 原生硫氧化菌馴養	62
4.2.1 馴化過程中底泥 pH 值之變化	62
4.2.2 底泥的添加對生物淋溶試驗中 pH 值變化之影響	64
4.2.3 底泥的添加對生物淋溶試驗中氧化還原電位變化之影響.....	65
4.2.4 底泥的添加對生物淋溶試驗中硫酸鹽變化之影響	66
4.3 基質和接種體的添加對硫氧化菌淋溶效果之影響.....	68
4.3.1 基質與接種體的添加對底泥 pH 值與硫酸鹽含量之影響.....	68

4.3.2 基質與接種體的添加對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響	70
4.3.3 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響	72
4.4 接種百分比對硫氧化菌淋溶效果之影響	80
4.4.1 接種百分比對底泥 pH 值變化之影響	80
4.4.2 接種百分比對底泥氧化還原電位變化之影響	82
4.4.3 接種百分比對底泥硫酸鹽含量變化之影響	83
4.4.4 接種百分比對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響	84
4.4.5 接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響	86
4.5 基質濃度對硫氧化菌淋溶效果之影響	94
4.5.1 不同基質濃度對底泥 pH 值變化之影響	94
4.5.2 不同基質濃度對底泥氧化還原電位變化之影響	96
4.5.3 不同基質濃度對底泥硫酸鹽含量變化之影響	97
4.5.4 比較本研究與文獻其他研究中基質濃度對生物淋溶法之影響	99
4.5.5 不同基質濃度對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響	100
4.5.6 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響	101
4.6 總固體物含量對硫氧化菌淋溶效果之影響	111
4.6.1 總固體物含量對底泥 pH 值變化之影響	111
4.6.2 總固體物含量對底泥氧化還原電位變化之影響	112
4.6.3 總固體物含量對底泥硫酸鹽含量變化之影響	113
4.6.4 比較本研究與文獻其他研究中固體物含量對生物淋溶法之影響	116
4.6.5 總固體物含量對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響	116
4.6.6 總固體物含量對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響	118

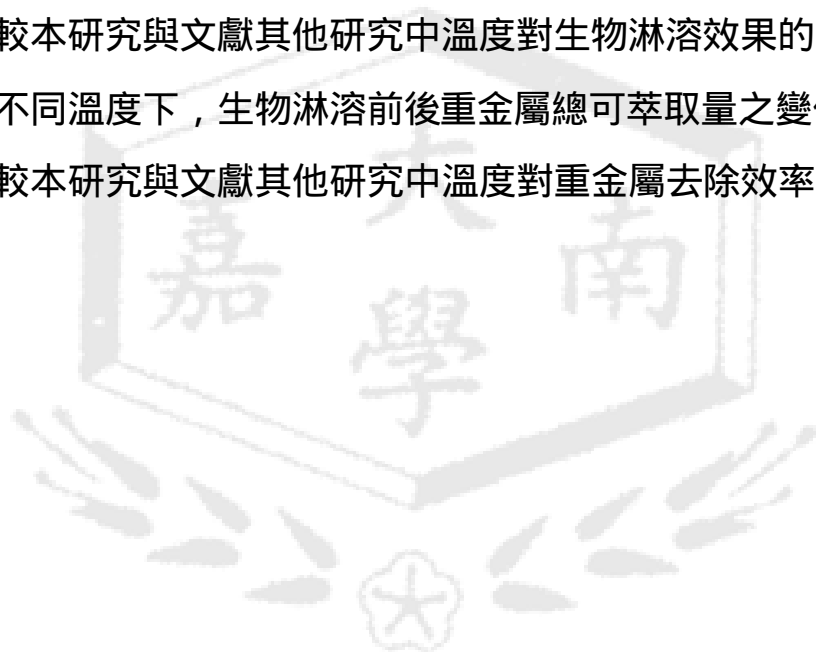
4.7 溫度對硫氧化菌淋溶效果之影響.....	123
4.7.1 溫度對底泥 pH 值變化之影響.....	123
4.7.2 溫度對底泥氧化還原電位變化之影響.....	125
4.7.3 溫度對底泥硫酸鹽含量變化之影響.....	126
4.7.4 比較本研究與文獻其他研究中溫度對生物淋溶法之影響.....	127
4.7.5 溫度對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響.....	128
4.7.6 溫度對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響.....	130
第五章 結論.....	135
第六章 建議與未來方向.....	138
第七章 參考文獻.....	139



表目錄

表 2.4.1 水體環境中重金屬與底泥之鍵結機制.....	11
表 2.4.2 文獻中有關金屬鍵結型態之區分	13
表 2.4.3 重金屬不同鍵結型態的來源及其移動性與生物可利用性.....	16
表 2.6.1 硫化桿菌屬(<i>Thiobacillus</i>)之特性	28
表 2.6.2 國內外文獻中有關生物淋溶法之操作及應用	30
表 4.1.1 二仁溪底泥泥樣 A 之物化特性.....	54
表 4.1.2 泥樣 A 中重金屬之總可萃取量(TEHM).....	55
表 4.1.3 泥樣 A 中重金屬各鍵結型態之分佈.....	55
表 4.1.4 泥樣 A 中酸之消耗容量(ACC).....	56
表 4.1.5 泥樣 A 中金屬氧化物之重量百分比.....	57
表 4.1.6 二仁溪底泥泥樣 B 之物化特性.....	58
表 4.1.7 泥樣 B 中重金屬之總可萃取量(TEHM)	58
表 4.1.8 泥樣 B 中重金屬各鍵結型態之分佈.....	59
表 4.1.9 泥樣 B 中酸之消耗容量(ACC).....	59
表 4.1.10 泥樣 B 中金屬氧化物之重量百分比.....	61
表 4.2.1 原生硫氧化菌馴養及生物淋溶試驗之控制條件參數.....	62
表 4.3.1 基質和接種體的添加之生物淋溶試驗中控制條件參數	68
表 4.3.2 基質與接種體的添加對重金屬總可萃取量在生物淋溶前後變化之 影響.....	71
表 4.4.1 不同接種百分比之生物淋溶試驗中控制條件參數.....	80
表 4.4.2 不同的接種百分比下，生物淋溶前後重金屬總可萃取量之變化... 85	
表 4.5.1 不同基質濃度之生物淋溶試驗中控制條件參數.....	94
表 4.5.2 比較本研究與文獻其他研究中基質濃度對生物淋溶效果的影響.....	

.....	100
表 4.5.3 不同基質濃度對重金屬總可萃取量在生物淋溶前後變化之影響.....	101
.....	101
表 4.6.1 不同總固體物含量之生物淋溶試驗中控制條件參數.....	111
表 4.6.2 比較本研究與文獻其他研究中總固體物含量對生物淋溶效果的影響.....	116
.....	116
表 4.6.3 不同總固體物含量對生物淋溶前後重金屬總可萃取量之變化....	117
表 4.7.1 不同溫度之生物淋溶試驗中控制條件參數.....	123
表 4.7.2 比較本研究與文獻其他研究中溫度對生物淋溶效果的影響.....	128
表 4.7.3 在不同溫度下，生物淋溶前後重金屬總可萃取量之變化.....	129
表 4.7.4 比較本研究與文獻其他研究中溫度對重金屬去除效率之影響....	130



圖目錄

圖 1.1 研究架構樹狀圖.....	4
圖 2-1 水底沈積物的形成流程.....	6
圖 3.1 研究流程圖.....	38
圖 3.4.1 二仁溪泥樣採集點位置圖.....	41
圖 3.8.1 逐步萃取法流程圖.....	53
圖 4.1.1 泥樣 A 放大 100 倍與電子束為 20.0 KV 下底泥顆粒表面外觀.....	57
圖 4.1.2 泥樣 A 以 EDS 分析元素種類及其分佈情形($\times 100$ 與 20.0 KV)...	57
圖 4.1.3 泥樣 B 放大 100 倍與電子束為 20.0 KV 下底泥顆粒表面外觀.....	60
圖 4.1.4 泥樣 B 以 EDS 分析元素種類及其分佈情形($\times 100$ 與 20.0 KV)...	60
圖 4.2.1 硫氧化菌馴化過程中底泥 pH 值之變化.....	64
圖 4.2.2 底泥的添加對生物淋溶試驗中 pH 值變化之影響.....	65
圖 4.2.3 底泥的添加對生物淋溶試驗中 ORP 變化之影響.....	66
圖 4.2.4 底泥的添加對生物淋溶試驗中硫酸鹽含量變化之影響.....	67
圖 4.2.5 有無添加底泥的生物淋溶試驗中 pH/p(sulfates)與時間之變化.....	67
圖 4.3.1 基質和接種體的添加對底泥 pH 值變化之影響.....	69
圖 4.3.2 基質和接種體的添加對底泥硫酸鹽含量變化之影響.....	70
圖 4.3.3 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響.....	74
圖 4.3.4 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響.....	77
圖 4.4.1 不同的接種百分比對底泥 pH 值變化之影響.....	81
圖 4.4.2 不同的接種百分比對底泥氧化還原電位變化之影響.....	82
圖 4.4.3 不同的接種百分比對底泥硫酸鹽含量變化之影響.....	83
圖 4.4.4 在不同接種百分比的生物淋溶試驗中 $d(\text{pH})/d(\text{p}(\text{sulfates}))$ 之變化.....	84

圖 4.4.5 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響.....	88
圖 4.4.6 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響.....	91
圖 4.5.1 基質濃度的改變對底泥 pH 值變化之影響.....	95
圖 4.5.2 基質濃度的改變對底泥氧化還原電位變化之影響.....	96
圖 4.5.3 基質濃度的改變對底泥硫酸鹽含量變化之影響.....	97
圖 4.5.4 基質濃度的改變對生物淋溶試驗中 $d(\text{pH})/d(\text{p}(\text{sulfates}))$ 變化之影響..	99
圖 4.5.5 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響.....	105
圖 4.5.6 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響.....	108
圖 4.6.1 在不同的總固體物含量下，底泥 pH 值隨時間之變化.....	112
圖 4.6.2 在不同的總固體物含量下，底泥氧化還原電位隨時間之變化....	113
圖 4.6.3 在不同的總固體物含量下，底泥硫酸鹽含量隨時間之變化.....	114
圖 4.6.4 TS 為 26.5 g dry-wt/L 時，底泥 pH 值與硫酸鹽含量隨時間之變化...	114
圖 4.6.5 TS 為 32.3 g dry-wt/L 時時，底泥 pH 值與硫酸鹽含量隨時間之變化	115
圖 4.6.6 TS 為 5.2 g dry-wt/L 時時，底泥 pH 值與硫酸鹽含量隨時間之變化.	115
圖 4.6.7 TS 為 10.8 g dry-wt/L 時時，底泥 pH 值與硫酸鹽含量隨時間之變化	115
圖 4.6.8 在不同的總固體物含量下，重金屬各鍵結型態分佈之變化.....	120
圖 4.7.1 溫度對生物淋溶過程中底泥 pH 值變化之影響.....	124
圖 4.7.2 在沒有接種體的生物淋溶試驗中，底泥 pH 值的變化.....	125
圖 4.7.3 溫度對生物淋溶過程中底泥氧化還原電位變化之影響.....	126
圖 4.7.4 溫度對生物淋溶過程中底泥硫酸鹽含量變化之影響.....	127
圖 4.7.5 溫度變化對生物淋溶前後各種重金屬鍵結型態變化之影響.....	132

第一章 緒論

1.1 研究動機

隨著工業的急速發展，都市人口的激增，大量工業廢水及家庭污水排入河川中，使得河川污染成為近年來國內民眾關心的環保話題。國內幾條污染嚴重的河川如二仁溪、鹽水溪、北港溪、東港溪等，也已經成為環保單位、民間環保團體及學術研究單位積極關心的對象。河川污染的嚴重與否，一般可由河川水體水質標準來評估及判定，但若僅由水質的變異情形來評定河川整體的污染情形，則仍嫌不足。理由是河川底部的沈積物(即底泥)，長久以來蓄積來自河川水體之污染物，其在河川中之定位，乃是扮演著污染物貯存庫(reservoir)的角色；除此之外，底泥更具有積極性的角色，即為水體之另一個污染源，大量蓄積在底泥之有機性及無機性的污染物，可藉由分佈平衡(partitioning equilibrium)而釋出至水體，而為水生底棲生物所吸收，當底棲生物中的污染物蓄積量大至某一程度時，即有產生毒害之虞。

目前國內對於受污染河川之整治極為重視，在河川整治過程中將會面臨大量且含高濃度毒性污染物底泥之問題，而此等受污染的底泥必需經過處理後才能進行最終處置，以免造成二次污染。在底泥污染物中，由於重金屬具有累積性、毒害性及穩定性，以致重金屬不易溶出。二仁溪為台灣南部地區污染較嚴重的河川之一，經年累月容納含高濃度重金屬之廢污水，其底泥因吸附及沉積等作用而造成重金屬大量聚積在二仁溪中、下游之河床底泥表面或底泥層中，使底泥中富含高濃度重金屬。在整治二仁溪計畫中將會大量挖起受重金屬污染之底泥，疏浚起來之底泥中重金屬之去除一般考慮化學方法及生物方法，化學方法包括：螯合劑萃取(extraction by chelating agents)及酸化(acidification)等。化學方法的高價位之操作費用及衍

生之操作問題是使用化學方法進行脫除重金屬之主要障礙(Tyagi *et al.*, 1990)。因此，生物淋溶(bioleaching)處理的方法就逐漸被發展出來。

生物淋溶法最早係應用在採礦時金屬之溶出，目前，生物淋溶主要被利用在污水廠污泥所含重金屬之溶出處理。至於在河川底泥所含重金屬的溶出處理之研究及應用則較少。因此，以生物淋溶法脫除河川污染底泥重金屬之研究，有待更進一步加強，以便發現更便宜且更本土性之微生物以及最佳之操作條件，有助於台灣地區受重金屬污染之河川底泥之處理。

1.2 研究目的

本研究係以生物淋溶法來探討河川底泥重金屬溶出的可能性。首先，藉由二仁溪底泥中所馴養出之原生硫氧化菌(sulfur oxidizing bacteria, SOB)作為生物淋溶所需之微生物，在各種控制條件下(包括基質與接種體的添加、接種百分比、基質濃度、總固體物濃度、溫度)，將底泥中所含的硫化物或額外添加之還原態硫化物氧化以形成硫酸，進而溶出底泥中重金屬。此外，本研究也以逐步萃取法(sequential extraction procedure, SEP)分析底泥中重金屬各鍵結型態組成(包括可交換態,與碳酸鹽鍵結態,與錳氧化物鍵結態,與鐵氧化物鍵結態以及與有機物鍵結態)，並探討各鍵結型態重金屬含量百分比在生物淋溶前後之變化。

因此，本研究之目的可概括如下：

1. 由二仁溪底泥中馴養出本土性之原生硫氧化菌。
2. 探討各種操作條件之變化(包括基質與接種體的添加、接種百分比、基質濃度、總固體物濃度、溫度)對硫氧化菌淋溶效果之影響。
3. 找出生物淋溶法之最佳操作條件。

4. 探討重金屬自底泥中溶出效果。
5. 了解底泥中各重金屬鍵結型態在生物淋溶前後之差異。

在一系列不同控制條件下的生物淋溶試驗中，可找出最佳的操作條件，有助於國內受重金屬污染之河川底泥之處理及整治。

本研究之總架構則如圖 1.1 研究架構樹狀圖



二仁溪河川底泥樣品

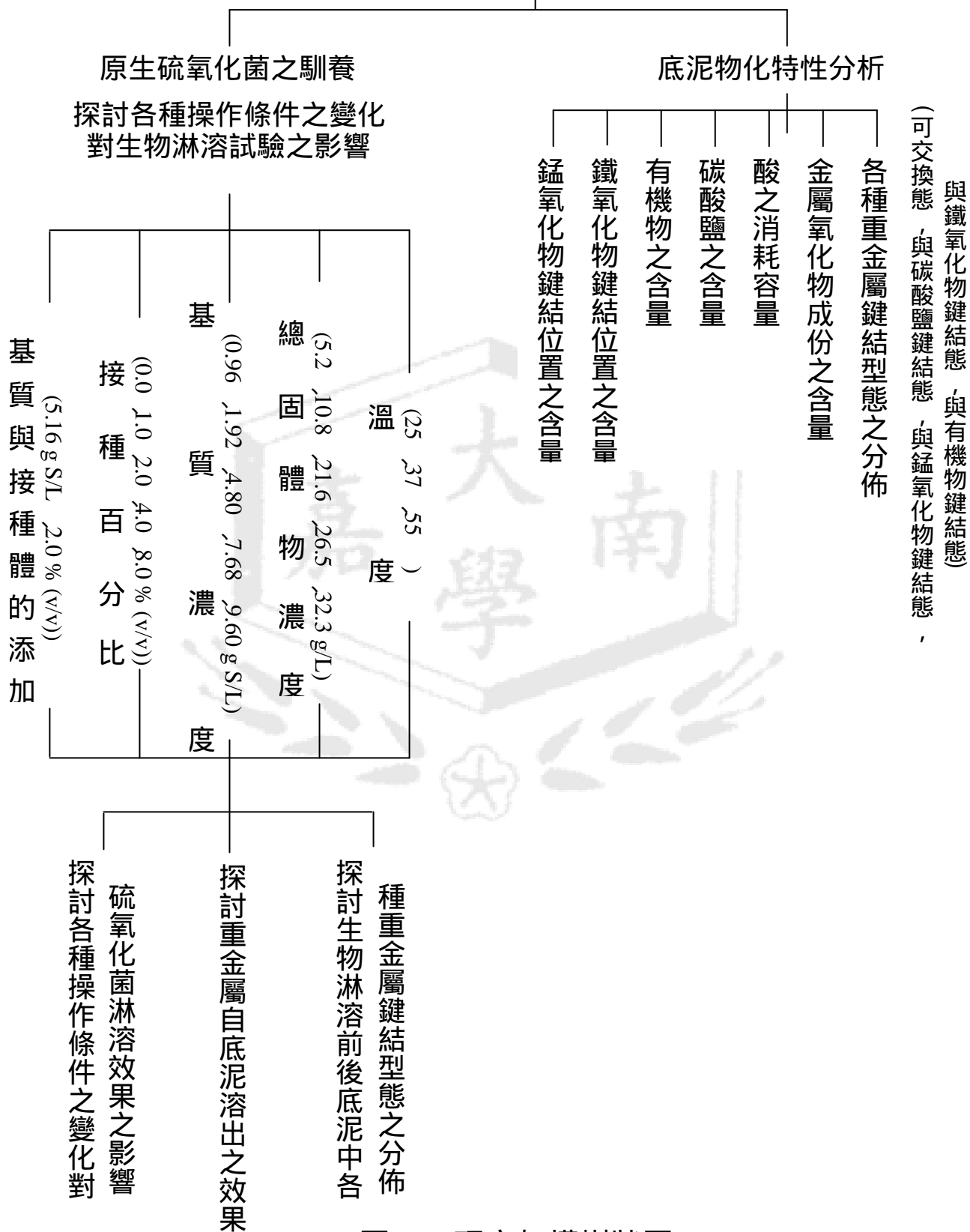


圖 1.1 研究架構樹狀圖

第二章 文獻回顧

2.1 底泥的意義

2.1.1 底泥的定義

底泥或稱沈積物(sediment)係指因沈澱作用(sedimentation)而沈積在水體底部中之各種物質之混合物。其中，包括了軟體動物門之甲殼類動物、土壤表面侵蝕搬運的顆粒、植物之腐爛屍體、動物的殘骸、污水的污穢物、工業廢棄物、其他有機物質和礦物質以及一些合成化學物質(U.S. EPA, 1993)。

受污染之底泥係指累積在水體底部中之土壤、沙土、有機物質或礦物質，其含毒性或有危害性及影響人類的健康與環境之物質，亦即當水底沈積物中化學物質的含量超過毒物之恕限值(threshold limit value, TLV)或底泥品質標準時，對人類健康及水中生態環境可能造成威脅時，即被視為受污染之底泥(contaminated sediment) (U.S. EPA, 1998)。

2.1.2 底泥的形成

水體中底泥的形成主要來自河岸表面沖蝕物、大氣中的沈降物質以及人為污染物之排放，這些物質進入水體後，先以懸浮微粒狀存在，接著因重力作用及流速緩慢導致其沈降在水體底床中形成底泥(Literathy *et al.*, 1987)。在河川系統中，對小的碎屑物而言，若流速太小時，則會發生沈積現象；亦即，當河川中的懸浮顆粒很有效的吸收溶於水中之污染物之後，在被水流搬運的過程中，若其重力負荷量超過搬運的能量時，懸浮顆粒會

因重力沈降而逐漸形成水體沈積物，即成為河川底泥(river sediment)。

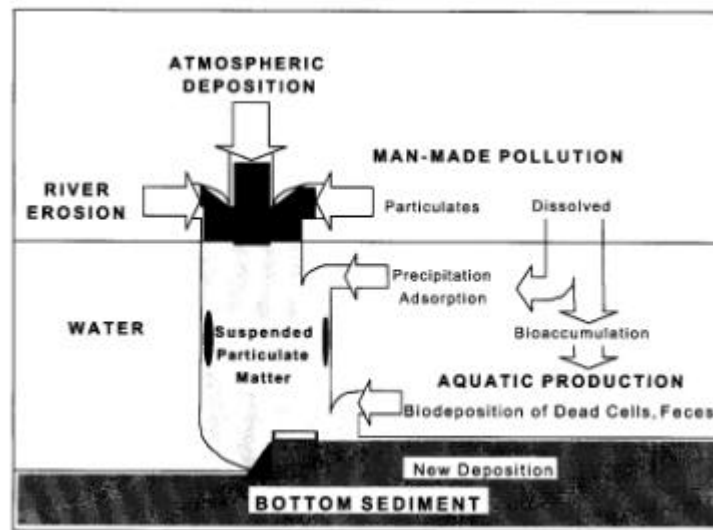


圖 2-1 水底沈積物的形成流程 (Literathy *et al.*, 1987)

2.1.3 底泥的組成

底泥的組成可分為黏土、有機物、水合鐵化物(hydrated iron)、錳氧化物與礦物質(U.S. EPA, 1993)。其中黏土為粒徑小於 $2.0\ \mu\text{m}$ 的顆粒，有機物主要為碳水化合物、氮化物、硫化物、有機磷、腐殖物質、與藻類、細菌等生物體之殘骸，礦物質則區分為原生礦物與次生礦物，原生礦物之主要成分為石英、長石角及閃石等；次生礦物之主要成分則為黏土礦物及氧化物礦物等。

2.2 底泥研究的重要性

2.2.1 底泥污染的意義

近幾年來，由於各國經濟逐漸成長，工業發達，未經妥善處理的家庭

污水、工業廢水、畜牧廢水和城市的廢棄物接排放於河川中，使得水體與底泥中都存在著高濃度之重金屬，也逐漸成為世人關心之焦點(Pardo *et al.*, 1990 ; Boughriet *et al.*, 1992 ; Warran and Zimmerman, 1993)。Calmano *et al.* (1993) 指出，通常污染物被釋放於水體系統中，大多數被吸附在懸浮顆粒上，而進入水體系統中的重金屬，則有 90 % 鍵結在懸浮物質上或底泥中。所以，無論在稍受污染或嚴重污染的水體中，底泥中重金屬的含量比水中重金屬的含量高出許多。因此，底泥在河川中之定位，不僅扮演著水體生物的棲息地及食物的來源，同時也扮演著影響河川水質的重要角色(Förstner, 1985)，記錄著河川污染的歷史。

在水體環境中，重金屬在水相中的含量極微小，主要富集在固相中，即在固體懸浮顆粒及底泥中。另外，也由於底泥之移動性比水體低，因此文獻中指出在河川系統之重金屬污染以懸浮物質或底泥中所含之重金屬濃度來描述遠比以水體中溶解性金屬濃度更為準確(Hiromitsu *et al.*, 1986 ; Fuller *et al.*, 1990 ; Juan *et al.*, 1994)。所以，在以重金屬為主要污染的水體中，若僅針對水體品質分析，而缺少底泥方面的分析，就不能正確地評估水體環境中重金屬的污染情形。

2.2.2 受重金屬污染之底泥對水體環境的影響

Calmano *et al.* (1993) 指出，當環境條件改變時(pH、氧化還原電位和有效氧...等)，底泥中重金屬潛在著再釋出(remobilization)之可能性，因而造成水體中生物體被毒害或重金屬被生物所利用。亦有研究探討二仁溪的水質、底泥以及生物群落之相關性，研究結果證實水中生物群落與水質及底泥污染物(重金屬)有重大之相關性，亦可做為河川水質長期性評估指標(Yu *et al.*, 1995)。Yu *et al.* (1999) 曾以酸可揮發性硫化物(AVS)、同步萃取金屬

量(SEM)及 SEM/AVS 之比值做為評估二仁溪底泥中銅與鉛對底棲無脊椎動物 *Tubifex sp.*之毒性影響。結果顯示，二仁溪底泥中重金屬之再移動性及生物可利用性很低。在毒性試驗中，顯示 SEM/AVS 比值愈高，*Tubifex sp.*死亡率就愈高。另外，也發現 *Tubifex sp.*主要致死毒性之 SEM/AVS 比值分別為 2.0(銅)與 3.0(鉛)。

由上述之研究中可得知，河川底泥不僅是許多河川生物賴以生存的地方，也是河川營養鹽、重金屬及有害化學物質累積的地方，同時也可能是造成河川二次污染的來源。

2.2.3 底泥品質評估

2.2.3.1 底泥品質標準之建立

近年來美國環保署已警覺到底泥污染之重要性(Damian, 1988)，德國自 80 年代中期也開始了"底泥品質標準" (sediment quality criteria, SQC) (Förstner *et al.*, 1993)之發展。他們之所以要發展 SQC 所持的理由分別是：
1.底棲生物係直接對底泥接觸。2. 部分污染物水溶性低，而易大量蓄積在底泥中。3. 底泥對水體而言，是另一個污染源。4. 水體環境中，水相中水質變動大，但底泥則具長期污染物的蓄積性，較能顯現該環境長期污染的情況。制定 SQC 並非容易的事，最重要的前提乃是必須了解底泥污染物對底棲生物或水中其它生物產生危害的程度。

2.2.3.2 底泥品質評估方法

美國環保署已發展出十一種評估方法(assessments approach) (Adams *et al.*, 1992)，刊印在 Sediment Classification Methods Compendium 中，這些方

法分別為：

1. 平衡分佈(equilibrium partitioning, EP)；2. 顯效界限值(apparent effect threshold, AET)；3. 底泥性質三階段研究(sediment quality triad approach)；4. 底泥毒性試驗(bulk sediment toxicity test)；5. 間隙水毒性研究(interstitial water toxicity approach)；6. 底泥添加毒性試驗(spiked sediment toxicity)；7. 殘餘組織研究(tissue residue approach)；8. 淡水中大型底棲無脊椎動物結構及功能之研究(freshwater benthic macro-invertebrate community structure and function approach)；9. 海域中大型底棲無脊椎動物結構及功能之研究(marine benthic macroinvertebrate community structure and function approach)；10. 離子態有機物(ionic organic chemicals)；11. 金屬(metals)。這些方法中屬於化學方法評估的有 1、10 及 11 等；屬於毒性試驗方法評估的有 2、3、4、5、6 及 7 等；屬於藉由化學污染物質數據及底棲生物變異的情形用統計的方法探求其相關性的有 2、3、7、8 及 9 等。

2.3 底泥的管理策略

美國環保署在 1998 年提出受污染之底泥管理策略，制定四個目標以管理受污染底泥的問題(U.S. EPA, 1998)。

這四個目標分別如下：

1. 防止受污染之底泥體積增加

以污染預防和來源控制兩種方式來進行，對於已受污染之底泥流域將加強點源與非點源之污染源控制。殺蟲劑和有毒之物質都將用新的和已存在之化學程序來把底泥污染物質釋放到表面海域的可能性降低。

2. 減少已存在之受污染底泥體積

努力加速預防污染和污染源的控制。

3. 確保有關環境方面中已疏浚之底泥及物質的處置管理

仔細地評估疏浚起之底泥及物質的處置對環境可能造成之影響，也提供適合的方案以供疏浚起之底泥及物質處置管理上之應用。

4. 發展科學調查底泥管理工具用於污染預防、污染來源控制、污染整治、疏浚物質之管理

包括底泥品質和污染物在環境中的釋放情形的清單，評估污染物濃度的數值化評估方法，以及特定泥樣之生物累積量和毒害潛勢之標準化生物鑑定測試。

2.4 底泥中重金屬的意義

水體環境中重金屬可依據粒徑大小來區分重金屬的型態，將樣品以 0.45 μm 孔徑濾紙區分，通過者稱為溶解態金屬(dissolved metal)，被截留在濾紙上的稱為顆粒態金屬(particulate metal)。水體環境中的顆粒態金屬，係指與懸浮物質和底泥結合之金屬(陳氏，1992)。當水體呈現靜止狀態無擾動時，懸浮物質將會逐漸沈降及累積在湖泊或河川中的底泥(Ryssen *et al.*, 1999)。底泥中的重金屬，一部份來自於天然界中自然形成，源自於岩石及礦物風化的碎屑產物；一部份則為水體中溶解態金屬或顆粒態金屬因吸附、沈澱等作用而形成的。

2.4.1 底泥中重金屬鍵結機制

底泥所含之化學組成，如黏土質、有機物、與鐵錳水合之氧化物，以及底泥之其他特性，如顆粒尺寸、pH 值、氧化還原的狀態，及水體中氯鹽的濃度皆會影響底泥顆粒和污染物質之間的相互作用。底泥中的有機碳的

含量將會影響污染物質的吸附能力，例如多氯聯苯(PCBs)。底泥顆粒尺寸也會影響底泥與污染物質的結合作用和污染物移動的可能性，小粒徑的顆粒經常能容納高濃度的污染物(U.S. EPA, 1993)，此現象主要乃是由於小粒徑之底泥顆粒具有較大之表面積。

底泥中重金屬的鍵結機制主要分為：1.吸附作用。2.與鐵錳水合氧化物共沈澱作用。3.與有機物分子錯合作用。4.結合於礦物的結晶格中。其水體環境中金屬與底泥之鍵結機制如表 2.4.1 所示。Boothman (1988) 指出微量金屬在底泥中與不同型態物質結合係經由不同反應，如離子交換、與有機物質錯合或結合於底泥中。

表 2.4.1 水體環境中重金屬與底泥之鍵結機制

	碎屑產物 有機物碎屑 (腐植酸、瀝青)	有機質	微量金屬、氫氧化物、 碳酸鹽與硫化物	鐵錳水合 氧化物	碳酸鈣
結合於晶格中	XX	(X)			
表面吸附	X	X	(X)	(X)	(X)
離子交換	X	X	(X)	X	(X)
沈澱			XX		
共沈澱				XXX	X
錯合、凝聚		XXX			

註：XXX - 主要機制；XX - 重要機制；X - 一般機制；(X) - 可能機制

資料來源：陳靜生(1992)

底泥中重金屬各種鍵結型態之分佈可能會受到 pH、氧化還原電位、離子強度、化學及生物氧化還原反應和複合的氧化還原反應影響，因而導致各種鍵結型態重新分佈(Gunn *et al.*, 1988)。Kabata-Pendias (1992) 發現土壤

pH 值、有機物、碳酸鹽、黏土及氧化物含量會影響金屬物種形成與其移動性。Calmano *et al.* (1993) 也指出當厭氧之底泥暴露在大氣中時，其氧化還原條件會發生改變(由厭氧態轉變為好氧態時)，底泥中重金屬之鍵結形態將重新分佈與發生轉換。

底泥中重金屬鍵結型態的轉換(transformation)的形態包括下列主要程序：

1. 吸附與脫附作用
2. 碳酸鹽鍵結之重金屬的形成與溶解
3. 可溶解性與非溶解性金屬有機複合物的形成與分解
4. 氫氧化物與氫氧水合氧化物的形成與溶解
5. 鐵錳金屬氧化物的吸附與共沉澱作用(尤其在好氧環境中性 pH 值下)
6. 在強大的還原環境中金屬硫化物的沉澱作用及在好氧條件下硫酸鹽的溶解

2.4.2 金屬在底泥中鍵結型態

土壤和底泥中的微量金屬以不同的化學型態或鍵結方式存在(Rauret, 1998)。逐步萃取法(sequential extraction procedure, SEP), 經常被用在河川、港灣或海水中底泥重金屬的各種鍵結型態之分析(Tessier *et al.*, 1979 ; Belzunce-Segarra *et al.*, 1997 ; Singh *et al.*, 1998 ; Tsai *et al.*, 1998)。Mulligan *et al.* (2001) 指出使用萃取法可決定土壤中之金屬型態，而使用不同的萃取劑則可溶解出不同型態之金屬。因此，底泥中重金屬的存在形態可依萃取法的不同而區分出不同之金屬型態。文獻中金屬常見的區分型態如表 2.4.2 所示。

Tessier *et al.* (1979) 將重金屬在底泥中型態以操作上之定義區分為可交換態、碳酸鹽態、鐵錳氧化物態、有機物與硫化物鍵結態及殘餘態等五種型態；Calmano *et al.* (1993) 則將之區分為可交換態、碳酸鹽態、易還原態、中度還原態及有機物與硫化物鍵結態，其中再將還原態之金屬細分為與錳氧化物鍵結之金屬稱為易還原態(easily reducible)，而與非結晶形的鐵氧化物鍵結之金屬稱為中度還原態(moderately reducible)。而 He *et al.* (1995) 更將之區分為六種型態，分別為水溶解態、可交換態、有機複合態、有機鍵結態、固體顆粒態及殘餘態；此外，Community Bureau of Reference (BCR) 則僅將其區分為酸可溶解態、可還原態及可氧化態(Perez-Cid *et al.*, 1998)。

表 2.4.2 文獻中有關金屬鍵結型態之區分

參考文獻	鍵結型態
Tessier <i>et al.</i> (1979)	可交換態、碳酸鹽態、鐵錳氧化物態、有機物與硫化物鍵結態、殘餘態
Calmano <i>et al.</i> (1993)	可交換態、碳酸鹽態、易還原態、中度還原態、有機物與硫化物鍵結態
He <i>et al.</i> (1995)	水溶解態、可交換態、有機複合態、有機鍵結態、固體顆粒態、殘餘態
Perez-Cid <i>et al.</i> (1998)	酸可溶解態、可還原態、可氧化態

四個文獻中對於底泥中重金屬之型態區分大致上差異不大，各相之間會有些重疊，但主要還是以五種鍵結型態為主，分別為可交換態、碳酸鹽鍵結態、可還原鍵結態、可氧化鍵結態與殘餘態，五種型態的個別意義將詳加說明如下：

1. 可交換態

係指底泥中離子交換之重金屬，主要鍵結為靜電吸引力(Mulligan *et al.*, 2001)。利用交換特性，將表面吸附之污染物離子交換出來。當水中離子成分改變時，可能對此型態重金屬發生吸附-脫附作用(Tessier *et al.*, 1979)。

2. 碳酸鹽鍵結態

係指以醋酸鈉溶液在 pH 值為 5.0 的條件下，將碳酸鹽溶解而釋出碳酸鹽所結合之金屬(Mulligan *et al.*, 2001)。Tessier *et al.* (1979) 指出此型態極易受到 pH 值改變的影響。

3. 可還原鍵結態

即為鐵錳氧化物鍵結態，係指以還原劑在 pH 值為 2.0 的條件下，可被萃取之金屬。使用羥胺鹽酸化合物當萃取劑把含鐵和錳的氫氧化物還原成可溶解形式(Mulligan *et al.*, 2001)。

4. 可氧化鍵結態

即為與有機物與硫化物鍵結態，係指以過氧化氫及硝酸之萃取劑在氧化條件下，可被萃取之金屬(Mulligan *et al.*, 2001)。以氧化劑破壞有機物並氧化硫化物形成硫酸鹽(Rauret, 1998)。

5. 殘餘態

即為經由上述之逐步萃取後殘留在原生與次生礦物結晶晶格中穩定的存在，在自然界中不易釋出(Tessier *et al.*, 1979)；需在高溫強酸的條件下，矽酸鹽與其他物質被溶解後，所被萃取出之金屬(Mulligan *et al.*, 2001)。

Rauret (1998) 指出一般應用於逐步萃取法之萃取劑規劃通常根據下面的次序：無緩衝性之鹽類、弱酸、還原劑、氧化劑與強酸。

從文獻中不同的研究中可發現各種重金屬在不同水體底泥或土壤中各鍵結態之含量均不同，如 Ryssen *et al.* (1999) 在比利時 Bovenshelde 及 Dommel 河段底泥中重金屬之鍵結型態分析中發現，Bovenshelde 河川中

厭氧性底泥，除了錳以可交換態和碳酸鹽態鍵結外，其餘元素(鐵、銅、鋅、鎘與鉛)幾乎無鍵結。然而所有金屬皆與殘餘態之鍵結約在 50 到 90 % 之間。相對地，在 Dommel 河川沙質底泥中，其銅、鋅與鎘之鍵結結果則為完全不同，鋅主要與碳酸鹽鍵結，銅則完全以可氧化態鍵結，鎘除了不以殘餘態鍵結外，其餘鍵結態皆有；鐵與鉛主要以殘餘態鍵結。Tessier *et al.* (1979) 分析加拿大魁北克 Yamaska 與 Saint-Francois 河川下游河段 Saint-Marcel 與 Pierreville 底泥之鍵結型態，發現矽與鋁皆大部分主要以殘餘態鍵結；鈣則主要以殘餘態鍵結，其次為以可交換態形式存在。Kabata-Pendias (1992) 曾對土壤中微量金屬進行鍵結型態分佈之研究，發現鋅與鎘主要以有機物鍵結態、可交換態及水溶解態存在，銅則主要以有機物鍵結態及可交換態存在，然而，鉛則僅具有稍微之移動性，主要以殘餘態鍵結。

2.4.3 底泥中鍵結型態之來源及其移動性

底泥中重金屬之型態主要以五種鍵結型態為主，分別為可交換態、碳酸鹽鍵結態、可還原鍵結態、可氧化鍵結態與殘餘態。在本研究中，將可還原鍵結態細分為錳氧化物鍵結態與鐵氧化物鍵結態兩種型態。因此，將底泥中重金屬之鍵結型態分為六種，分別為可交換態、與碳酸鹽鍵結態、與錳氧化物鍵結態、與鐵氧化物鍵結態、與有機物及硫化物鍵結態及殘餘態。其不同鍵結型態之來源及其移動性與生物可利用性如表 2.4.3 所示，其來源分為人為污染與天然形成，於表中，前五種鍵結型態主要為人為污染所造成，而殘餘態則主要為自然存在於礦物晶格中；然而以水體環境中金屬之移動性與生物可利用性而言，以可交換態為最容易於水體中移動，以殘餘態之移動性最低。

因此，在本研究中，僅針對底泥中之可交換態、與碳酸鹽鍵結態、與錳氧化物鍵結態、與鐵氧化物鍵結態及與有機物鍵結態之金屬生物溶出量進行研究，而不加以探討底泥中自然存在於礦物晶格中的殘餘態鍵結之金屬含量。且將各重金屬之五種鍵結型態(不包括自然存在於晶格中之殘餘態)之含量總合稱為重金屬之總可萃取量(total extractable heavy metals, TEHM_s)。

表 2.4.3 重金屬不同鍵結型態的來源及其移動性與生物可利用性

金屬鍵結型態	形成來源		金屬移動性 (生物可利用性)
	人為污染	自然形成	
可交換態	++++	+	++++
碳酸鹽態	++++	++	+++
錳氧化物態	++++	++	++
鐵氧化物態	++++	++	++
有機物與硫化物態	++++	++	+
殘餘態	-	+++	-

註：++++:非常顯著；+++ :顯著；++ :稍顯著；+ :不顯著；- :不可能

2.4.4 金屬鍵結型態在環境上的意義

當環境條件改變時，分佈在這些型態中的重金屬將有各別之再移動性。土壤或底泥中重金屬之化學型態將影響其溶解度，而溶解度直接影響之生物可利用性。因此，測定污染底泥中重金屬之總量將不足以評估對環境之影響。因為，在環境中決定重金屬之行為及移動性的是重金屬之化學

型態而不是總量。

Rauret (1998) 指出微量金屬不同鍵結型態的測定可在其移動性及生物可利用性或生物之致毒性上給予更多的資訊。且鍵結在底泥中的重金屬之類型及穩定性為金屬移動性與生物可利用性之潛在可能的決定因子。金屬的不同化學型態在生態系統中其轉移能力與生物可利用性上大大地不同 (Calmano *et al.*, 1993)。

在過去十多年間，以底泥中重金屬之不同鍵結型態來探討重金屬的移動性機制和生物可利用性之研究相當多 (Förstner, 1989 ; Pardo *et al.*, 1990 ; Boughriet *et al.*, 1992 ; Warran and Zimmerman, 1993 ; Tsai *et al.*, 1998)。了解重金屬在底泥中存在之型態，將有助於評估重金屬對於水生動植物或人體可能造成之危害。就以底泥中重金屬之移動性而言，在未受污染的底泥中重金屬主要與矽酸鹽及原生礦物鍵結且相對地較不具有移動性；反之，在受污染的底泥中，重金屬則與其他型態有較多鍵結且通常較具有移動性 (Rauret, 1998)。在生物可利用性上，以溶解或弱吸附性的金屬可能容易被植物與水中生物體所利用；而鍵結在主要與次要礦物結晶架構晶格之金屬則較不為生物所利用，除非這些礦物受過地球化學的風化作用 (Calmano *et al.*, 1993)。對於底泥中各鍵結型態重金屬之毒性而言，可交換態金屬離子的毒性大於有機物鍵結態之金屬，更大於結合於原生礦物中之金屬。He *et al.* (1995) 指出水溶態的重金屬在環境中易溶出且易受生物利用；可交換態和有機複合態的重金屬是不穩定的且可能受生物所利用；重金屬的有機鍵結態和固粒態是相當穩定且不易受生物利用的；而殘餘態中的重金屬在自然情況下是不會釋出的。

Ramos *et al.* (1994) 針對受污染之土壤以逐步萃取法評估鎘、鋅、鉛與銅之金屬移動性，發現鎘是最具有移動性及很可能被生物可利用之金屬。

2.5 底泥中污染物的去除方法

2.5.1 底泥中污染物的種類

污染物質從各種來源進入水體環境中，其種類眾多，污染物因沈澱、吸附作用累積在底泥中或吸附在固體懸浮顆粒上，最後也沈積於底泥中，導致底泥中富含許多污染物質。底泥中常見污染物種類之分類如下(U.S. EPA, 1993)：

1. 多環芳香化合物(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)
2. 殺蟲劑
3. 含氯碳氫化合物(chlorinated hydrocarbons)
4. 苯及其衍生物(mononuclear aromatic hydrocarbons)
5. 鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)
6. 金屬
7. 營養物
8. 其他物質，如氰化物與有機金屬

2.5.2 受污染之底泥的處理方法

在底泥處理技術中，依處理場所可區分為：現地處理(*in-situ*)與非現地處理 (*ex-situ*)。

2.5.2.1 底泥現地處理法

此處理法包括以下幾種方式(U.S. EPA, 1993)：

1. 固化/穩定化

利用固化劑將底泥和污染物質使凝固、固定在穩定之介質內，或加入穩定劑與底泥中污染物質發生化學作用而降低其移動性。

固化係指污染物質不會與介質產生化學性之交互作用，僅是機械性的結合在固化之介質內，稱為微包封(micro-encapsulation)。減少曝露於環境之表面積或將污染物質隔離，避免受環境影響。為降低污染物質移動之最佳方法，主要應用於無機性污染物質之處理。

穩定化係為其過程會改變污染物質之特性。通常加入添加物使危害性成份之移動性或毒性型式減至最低。

2. 生物處理

係利用底泥中微生物降解有機污染物質，能夠有效地處理各式各樣的有機污染物質，但對無機污染物質之處理效果不佳。生物處理法又區分為好氧性生物處理及厭氧性生物處理。

好氧性生物處理適用於含高濃度之有機污染物質底泥，但對於水體中底部的底泥則不適用，因底部之底泥通常為厭氧態，而此法僅適用於含氧量較高之底泥。厭氧性生物處理法中厭氧降解鹵化有機物的首要機制以還原去鹵作用將氯原子去除。現地處理之底泥大多數為厭氧性底泥，在此環境條件下能夠使污染物質降解(U.S. EPA, 1982)。但厭氧性降解作用比好氧性慢，且適合處理之化合物較少。

3. 化學處理

大多數應用於受污染底泥之現地化學處理方法包括氧化、還原和化學去氯作用。化學氧化係指利用氧化劑如 H_2O_2 、 O_3 等，將有機物分解成 CO_2 及 H_2O 。化學還原係為利用還原劑如 SO_3^{2-} 、 Fe^{2+} 等將重金屬之型態改變，如六價鉻還原為三價鉻以降低其毒性。

化學去氯作用乃利用鹼金屬、氫和氫氧基等移轉氯化芳香族中之氯原

子，此過程將毒性化合物轉變成較不具毒性且較易降解之產物。

2.5.2.2 底泥非現地處理法

即挖掘至他地進行處理，此處理法包括(U.S. EPA, 1993)：

1. 生物處理

乃利用微生物之生物氧化作用分解有機物。利用細菌、真菌等微生物或酵素，降解 PCBs、殺蟲劑或者其他有機成份，弱化其毒性或轉變成無毒性化合物。

泥漿相生物處理法(slurry-phase biological treatment)係指在大型流動式生物反應裝置中處理受污染之土壤或底泥。可處理各式各樣的污染物質例如：殺蟲劑、燃料、雜酚油、PCP、PCBs 和一些鹵化揮發性有機物。然而，重金屬的存在會抑制微生物之新陳代謝作用。

固相生物處理法(solid-phase biological treatment)為常見的土壤處理法，用於提高污染物之微生物降解作用，適用於殺蟲劑、燃料、雜酚油、PCP、PCBs、一些鹵化揮發性有機物和非鹵化有機物例如汽油、脂肪族、芳香族和氯化芳香族有機化合物。

2. 去氯化作用

係指在一個批次反應槽中以加熱與混合受污染的土壤、污泥或液體以鹼金屬氫氧化物或聚乙炔乙二醇作試劑，主要適用於鹵化芳香族化合物，例如：戴歐辛(dioxins)、PCBs 與氯苯。去鹵化作用程序特別對於 dioxins 與 PCBs 之去毒作用具有潛在之有效性。

3. 萃取技術

溶劑萃取屬於非破壞技術，係指將有危險之污染物從土壤、污泥和底泥中分離。因此，必須減少危險性廢物之體積。體積減少技術為利用有機

溶劑淋溶底泥中的有機污染物，此法可有效處理半揮發有機化合物、鹵化溶劑和石油廢棄物，但對無機污染物之處理效率不佳，適用的溶劑包括煤油、己烷、甲醇、乙醇、異丙醇、二氯乙烯、二氯二氟代甲烷或超臨界流體，例如：二氧化碳、丙烷、丁烷。

4. 清洗

清洗係指以應用水來清洗的方法，物理性洗滌已挖起之土壤或底泥去除污染物質。此法適用於處理各種污染物質，例如：重金屬、鹵化溶劑、芳香族類、汽油、燃油、PCBs 和含氯之酚類。處理效果在粗沙和砂礫上最有效；而在黏土和泥沙上之處理效果最差。因細微的泥沙容易通過於此清洗過程，且黏土對於污染物質有強大之鍵結力，造成清洗之效果不高。

從底泥中以水清洗去除污染物時，污染物將溶解或懸浮在清洗溶液中，最後清洗溶液再以傳統式的廢水處理方法處理。

5. 熱脫附法

熱脫附法係指利用加熱的方式使污染物揮發至氣體中，再將廢氣進一步處理，其溫度愈高愈容易脫附不易揮發之污染物。底泥需先脫水處理，為受污染之底泥中去除揮發性有機化合物與半揮發性有機化合物之方法，不適用於處理無機物質。然而，易揮發性金屬可能在高溫熱脫附系統去除。譬如對汞比較有效，對其他金屬之去除效率則不高。

6. 固化/穩定化處理

固化/穩定化處理係指固體、半固體及污泥與反應性材料混合，使得污染物固定不動，將污染物穩定於介質中，不會引起污染物明顯之破壞或轉移至其他介質上。此法可利用飛灰與爐渣之材料與受污染之土壤或底泥混合，以限制其污染物之成份的機動性或溶解度(U.S. EPA, 1982)。此法適用於無機物質與金屬之處理，對於揮發性有機物不適用。

7. 熱處理

熱處理主要係指焚化處理，為廣泛應用於破壞有機污染物質的方法，能有效地處理土壤、底泥、污泥或液體中主要有機污染物，例如：鹵化、非鹵化揮發性與半揮發性物質、PCBs、殺蟲劑、dioxins、有機氰化物。在有氧氣的存在時，燃燒溫度需大於 1000 ，才會將污染物質破壞。

目前國內對於河川整治計畫相當重視，在整治過程中將會大量疏浚底泥物質。許多疏浚之底泥含有高濃度重金屬(Mcintosh, 1991 ; Luoma, 1989 ; Campbell *et al.*, 1988 ; Shea, 1988)，由於有污染水體之風險，因此不能在自然水體中進行底泥去污處理，必須在限制之空間進行(Leving, 1982 ; Environment Canada, 1978)。底泥重金屬污染物因具有長期性、累積性、毒害性及生物不可分解性，一旦造成污染可能經年累月也無法有效予以改善。重金屬污染與有機物污染根本不同，重金屬不像有機物會分解而且消滅，使本來之毒害作用完全消除。雖經過物理及化學的變化，重金屬仍舊是重金屬，一時的毒害作用變弱之情形雖有，但仍有恢復原來毒性的可能性。所以需先將疏浚後之底泥中過量之重金屬去除才可進行最終之處置。

2.5.3 底泥中重金屬的去除方法

在整治河川底泥或工業廢水處理廠所產生之污泥欲去除重金屬時，一般會考慮化學方法或生物方法。化學方法包括：氯化(Olver *et al.*, 1975)、離子交換(Cornwell *et al.*, 1980)、螯合劑萃取(Bloomfield and Pruden, 1975 ; Jenkins *et al.*, 1981 ; Lo and Chen, 1990)及酸化(Hayes *et al.*, 1980 ; Kiff and Brown, 1981)等。其中，以螯合劑萃取與酸化(Xiang *et al.*, 2000)在處理污泥或底泥中重金屬時較為常見。

以螯合劑萃取污泥或底泥中重金屬時，若在生活污水之污泥中添加 EDTA，結果顯示銅、鉛與鎘有較高的去除效率，但鐵、鎳與鉻之去除效率較低(Jenkins *et al.*, 1981)。Yu *et al.* (1996, 1997) 以三種不同螯合劑 EDTA、DTPA 與 EGTA 針對二仁溪底泥中重金屬鉛、鎳、銅與鋅進行再釋出之研究。結果顯示，DTPA 對重金屬之再釋出效果比 EDTA 與 EGTA 之效果高。在不同 pH 值的條件下，DTPA 與 EDTA 在中性 pH 值下對鉛、鎳與鋅之再釋出效果比在酸性及鹼性條件下為佳；而 EGTA 對鎳與銅之再釋出效率，則隨 pH 值的下降而增加。而在螯合劑劑量的影響下發現隨著螯合劑劑量的增加，其重金屬之再釋出效率也隨之增加。結果也顯示出，底泥中各鍵結型態所含重金屬受螯合劑作用之影響，鉛、鎳及鋅之再釋出主要來自碳酸鹽及鐵錳氧化物之鍵結態，而銅則大部分由與有機物之鍵結態釋出。

在酸化處理方面，無機與有機酸通常可使重金屬在低 pH 值下溶解(Hayes *et al.*, 1980；Lo and Chen, 1990)。雖然酸化處理法對於大多數金屬有好的溶出效率，但對於銅而言，則溶出效率不高(Xiang *et al.*, 2000)。

Richard *et al.* (1981) 利用 1 N H₂SO₄ 與 0.1 M EDTA 進行去除生活污水污泥中之重金屬，結果顯示，利用硫酸將污泥 pH 值調整至 2.0 且攪拌 24 小時後，鐵、鋅、鎳和鉻的去除效率均超過 75 %；鉛與鎘的去除效率較低約在 30~70 % 之間；銅則較難去除，其去除效率約為小於 10 %。而以螯合劑 EDTA 萃取重金屬時，對於鎘、鉛與銅可得到稍微較高的去除效率。然而，對鐵、鋅、鎳與鉻之去除效率則較低。Blais *et al.* (1992c) 也使用 2 N H₂SO₄ 將污泥 pH 值調整至 1.5, 在 21 及 200 rpm 攪拌速度下攪拌 24 小時，探討重金屬從二十三種污泥中去除之效果。結果發現，二十三種污泥中重金屬平均去除效率分別為鋁(26 %)、鎘(59 %)、鉻(27 %)、銅(41 %)、錳(83 %)、鎳(68 %)、鉛(22 %)與鋅(66 %)。

研究發現，化學處理方法之效率也不盡如人意，而且高價位之操作維

護費用及衍生之操作問題是普及化學方法進行脫除重金屬之主要障礙(Blais *et al.*, 1992c ; Xiang *et al.*, 2000)。在酸化過程中需要大量的酸來調整 pH 值，且在淋溶後需要大量的鹼中和污泥之 pH 值，從實務的立場而言，此法並不令人滿意(Jenkins *et al.*, 1981 ; Tyagi and Couillard, 1989 ; Wong and Henry, 1988)。

因此，生物方法就逐漸發展出來，有二種生物淋溶的程序被研究用來移除污泥中之毒性重金屬，一種以鐵氧化菌進行生物淋溶，在酸性(pH4.0)下，添加硫酸亞鐵作為基質來進行反應(Wong and Henry, 1983, 1984, 1988 ; Tyagi and Couillard, 1987, 1989 ; Couillard and Mercier, 1990, 1991 ; Tyagi and Tran, 1991 ; Tyagi *et al.*, 1988, 1990, 1991)；另一種以硫氧化菌進行生物淋溶，以還原態硫作為基質，不需調整 pH 至酸性(Blais *et al.*, 1992b ; Schönborn and Hartman, 1978)。生物淋溶方法之優點乃在於不需要使用大量之酸來溶解重金屬(Blais *et al.*, 1992c)，在經濟與環境上較具有吸引力(Elzaky and Attia, 1995)，且可獲得較高之金屬溶出率(Blais *et al.*, 1993a)。Tyagi *et al.* (1993) 也指出使用生物方法將重金屬溶出比使用酸化方法之費用減少了 80 %，主要由於酸液及石灰的需求量較少，但其缺點則為需要較長時間才能得到較佳之淋溶效果。Mulligan *et al.* (2001) 也指出以生物處理方法萃取重金屬時，時間為其限制因子，生物方法很適用於厭氧性底泥上，因細菌可溶解金屬複合物且無需將 pH 值大大地降低。

Blais *et al.* (1992c) 曾利用酸化淋溶及兩種生物淋溶程序來去除污泥中之重金屬；酸化淋溶係以 2 N 硫酸先將污泥酸化至 pH 值 1.5，接著在 21 及 200 rpm 攪拌速度下進行 24 小時的酸淋溶試驗。另外，分別以硫氧化菌添加元素硫 (0.5 %，w/v) 在 28 及 200 rpm 攪拌速度下進行 5 小時的生物淋溶試驗，以及以 2 N 硫酸調整污泥初始 pH 值至 4.0，利用鐵氧化菌添加硫酸亞鐵 (0.5 %，w/v)，在 21 及 125 rpm 攪拌速度下進行 10 小時的生物淋溶試驗，結

果發現，生物淋溶程序的酸需要量比酸化處理時之酸需要量減少很多。就重金屬之去除效率而言，以硫氧化菌進行淋溶試驗之去除率比酸化處理時；或以鐵氧化菌進行淋溶試驗時之去除率為高。然而，以鐵氧化菌進行淋溶試驗時，鉻、銅、錳與鋅的去除效率比酸化處理時之去除率較高；但是，對鋁、鉻、鎳與鉛的去除效率則比酸化處理之去除率為低。

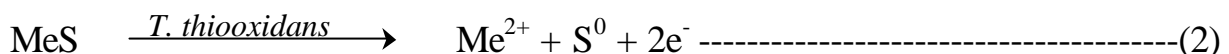
2.6 以生物淋溶法去除底泥中重金屬

生物淋溶最早係在酸礦排水中被發現，為一種自然發生之現象。其他地方也可發現此現象，譬如土壤酸化或污水管之冠狀腐蝕就是導因於此。但生物淋溶也有正面之作用，例如從礦物質中溶出金屬，從硫礦中回收金屬以及工業廢棄物或廢水廠的廢棄污泥中去除重金屬等(Tyagi *et al.*, 1990, 1993 ; Couillard and Chartier, 1991; Couillard and Mercier, 1991 ; Blais *et al.*, 1992a, b, c ; Seidel *et al.*, 1997)。

2.6.1 生物淋溶之原理

生物淋溶之原理可由下列兩種機制之反應式來說明：

2.6.1.1 直接機制(direct mechanism)



(MeS: NiS, ZnS, CoS, PbS 及 CuS)

淋溶機制之微生物：鐵氧化硫桿菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*)

氧化硫桿菌 (*T. thiooxidans*)

T. prosperus

T. cuprinus

Leptospirillum ferrooxidans

淋溶程序中，直接機制係指直接由細菌生化反應來釋出質子，硫氧化菌在有氧條件下先獲得電子並消耗質子，將使溶液 pH 值上升，硫氧化菌也同時氧化金屬硫化物產生元素硫，並釋出離子及電子，因而使金屬自固相溶出。

2.6.1.2 間接機制(indirect mechanism)



間接機制係間接由單純的化學反應來產酸，以鐵氧化菌進行生物淋溶為例，(3)式及(4)式為循環反應，(3)式係鐵氧化菌以生化反應將 Fe^{2+} 氧化為 Fe^{3+} ，接著 Fe^{3+} 藉由單純的化學反應再將硫磺礦氧化成 Fe^{2+} 而間接產酸((4)式)，進而溶出重金屬(Mulligan *et al.*, 2001)。於此二反應中係加入 FeSO_4 做為基質，在 pH 值酸性(溶礦: pH 2.3; 溶污泥: pH 4.0)下，以鐵氧化菌進行生物淋溶。

硫氧化菌在應用上除了 pH 值無需調整而節省費用外，尚有其他優點，包括：縮短反應時間、淋溶效果較佳、費用較節省、操作上較容易、可在室溫下(20 30)操作等。

2.6.2 硫化桿菌屬(*Thiobacillus*)之生物特性

硫化細菌在海水、泥地、土壤、湖泊、酸性礦泉水、溝渠、硫磺泉水及靠近硫磺沈積處都可發現，特別是在有硫化氫產生或有硫磺沈積之環境下，此類細菌的含量特別高。它們氧化硫化物的速率往往受環境因子，如：氧濃度、環境的 pH 值、磷酸鹽濃度、以及細菌本身的生長速率影響。其共同的特性之一是特別耐酸，有些種類可以在 pH 值 1.0 或 2.0 以下的環境生長；由於它們在有氧條件下，可以將還原態硫氧化為硫酸根離子，所以當此類細菌大量生長時，會使得環境變酸。因此，在沖洗硫磺的排水中，特別是開採黃鐵礦的地區，硫化細菌含量特別高，其中尤以好酸性之氧化硫桿菌(*T. thiooxidans*)和鐵氧化硫桿菌(*T. ferroxidans*)兩種最常見(黃氏, 1978)。

硫化細菌屬於化學自營性菌(chemolithoautotroph)，其生長過程乃利用無機碳(CO₂)作為碳源；其能量得自化學反應，電子提供者為元素硫、硫化物或硫代硫酸鹽，電子接受者為氧氣。

以生物淋溶法淋溶底泥的重金屬之程序中以硫化細菌屬(*Thiobacillus*)如：鐵氧化硫桿菌(*T. ferroxidans*)、氧化硫桿菌(*T. thiooxidans*)及排硫桿菌(*T. thioparus*)為主要微生物。而在生物淋溶程序中，硫化細菌屬則主要分為二群，分別具有硫氧化能力與亞鐵氧化能力。其中有硫氧化能力者又包括二種不同嗜酸性質之排硫桿菌(*T. thioparus*)及氧化硫桿菌(*T. thiooxidans*)，其生長特性如表 2.6.1 所示。

排硫桿菌(*T. thioparus*)在 pH6.0 8.0 及 30 溫度下生長最好，可利用硫粉、可溶性硫化物及硫代硫酸鹽作為基質。氧化硫桿菌(*T. thiooxidans*)則在 pH2.0 4.0 及 25 30 下生長得最好，以硫粉及硫代硫酸鹽作為基質。鐵氧化硫桿菌(*T. ferroxidans*)則需在 pH 4.0 以下及 30 35 下生長，可利

用硫粉、鐵粉及硫代硫酸鹽作為基質。

表 2.6.1 硫化桿菌屬(*Thiobacillus*)之特性

特性	硫化桿菌屬		
	硫氧化菌		
	排硫桿菌	氧化硫桿菌	鐵氧化硫桿菌
<u>生長條件</u>			
pH 3.0	-	+	+
pH 5.0	(+)	+	+
pH 8.0	+	-	-
30	+	+	+
50	-	-	-
<u>最理想 pH 值</u>			
2-4		+	+
6-8	+		
<u>最理想溫度</u>			
25-30	+	+	
30-35			+
<u>自營性菌生長源</u>			
硫粉	+	+	+
硫化物(可溶性)	+		
鐵粉			+
硫代硫酸鹽	+	+	+
+ : 利於生長 (+) : 可利於生長 - : 不利於生長			

資料來源：Noel and John (1984)

2.6.3 生物淋溶的影響因素

影響底泥或污泥進行生物淋溶之因素很多(Couillard and Chartier, 1993 ; Sreekrishnan *et al.*, 1993 ; Chartier and Couillard, 1997) , 包括 :

- 1.底泥(或污泥)特性
- 2.底泥(或污泥)之起始 pH 值
- 3.菌種接種百分率(percentage of inoculum)
- 4.反應停留時間
- 5.基質添加率
- 6.操作溫度
- 7.底泥(或污泥)中酸可揮發性硫(AVS)含量
- 8.底泥(或污泥)中重金屬種類及其鍵結型態分佈
- 9.營養質(N,P)之添加情形
- 10.底泥(或污泥)氧化還原狀態

2.6.4 生物淋溶之應用

生物淋溶法最早係應用在採礦時金屬之溶出，目前，大部份之生物淋溶方法用在環保方面之研究，多著重於廢水或生活污水處理後所產生的污泥中重金屬之去除處理，以利於後續掩埋之處置，至於在河川底泥之研究及應用則較為缺乏。表 2.6.2 為國內外文獻中生物淋溶法之操作及應用，其詳細內容則分別於各下節中所述。

表 2.6.2 國內外文獻中有關生物淋溶法之操作及應用

參考文獻	處理對象	微生物種類	操作條件
Ahonen and Tuovinen (1991)	硫化礦物	原生鐵氧化菌	● 溫度
Blais <i>et al.</i> (1992b)	污水污泥	原生硫氧化菌	● 污泥總固體物含量 ● 污泥類型
Blais <i>et al.</i> (1992c)	污水污泥	原生鐵氧化菌 原生硫氧化菌	● 比較酸處理與兩種微生物處理程序 ● 固體物含量 ● 污泥類型
Blais <i>et al.</i> (1993a)	污水污泥	原生鐵氧化菌 原生硫氧化菌	● 溫度
Tyagi <i>et al.</i> , (1994)	污水污泥	原生硫氧化菌	● 溫度
Sreekrishnan and Tyagi (1995)	污水污泥	硫氧化菌	● 硫氧化菌初始濃度 ● 污泥初始 pH 值 ● 污泥-固體物濃度 ● 溫度
Mercier <i>et al.</i> (1996)	底泥	純菌種鐵氧化菌	● 底泥滅菌影響 ● 基質類型 ● 酸化的型式
Seidel <i>et al.</i> (1997)	河川底泥	原生硫氧化菌	● 比較酸處理與生物淋溶程序 ● 實驗室環境下懸浮溶液淋溶作用 ● 模型廠之過濾淋溶作用
Anderson <i>et al.</i> (1998)	暴雨底泥	原生鐵氧化菌	● 溫度

表 2.6.2 國內外文獻中有關生物淋溶法之操作及應用(續)

參考文獻	處理對象	微生物種類	操作條件
Kitada <i>et al.</i> (2000)	厭氧消化污水 污泥	原生硫氧化菌	<ul style="list-style-type: none"> ● 利用厭氧消化氣體經濕式脫硫作用程序中產生的硫作為基質 ● 含硫廢棄物的含量
Xiang <i>et al.</i> (2000)	厭氧消化污水 污泥	原生鐵氧化菌	<ul style="list-style-type: none"> ● Fe²⁺濃度
Chen and Lin (2000, 2001, 2003)	河川底泥	純菌種硫氧化菌	<ul style="list-style-type: none"> ● 固體物含量 ● 基質濃度 ● 基質類型
Chartier <i>et al.</i> (2001)	河川底泥	純菌種鐵氧化菌	<ul style="list-style-type: none"> ● 在生物淋溶程序後添加 NaCl 之處理程序進一步處理泥漿相底泥提高 Pb 的去除效率 ● 處理前後底泥中重金屬型態的差異
Lombardi and Garcia (2002)	厭氧消化污水 污泥	純菌種鐵氧化菌	<ul style="list-style-type: none"> ● 基質添加之效果 ● 處理前後底泥中重金屬型態的差異
本研究	河川底泥	原生硫氧化菌	<ul style="list-style-type: none"> ● 基質與接種體的添加影響 ● 接種百分比 ● 基質濃度 ● 總固體物含量 ● 溫度 ● 處理前後底泥中重金屬型態的差異

2.6.4.1 在採礦冶金之應用

Karavaiko *et al.* (1988) 利用硫化桿菌屬(*Thiobacillus*)在生物濕式冶金術程序中去除銅、鋅、鈾與金。後來, Ahonen and Tuovinen (1991) 以鐵氧化菌進行淋溶硫化礦物質中重金屬之研究, 探討溫度對重金屬溶出之影響, 結果發現, 37 °C 時的溶出效果最高, 在 37 °C 及 180 rpm 下, 淋溶六個星期後, 重金屬之溶出效果分別為: 銅約 14 %、鈷約 70 %、鎳約 78 % 以及鋅約 98 %。其中, 以銅的溶出效果最低, 鋅的溶出效果最高。

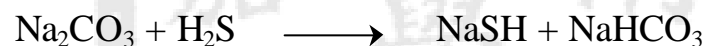
2.6.4.2 在污泥重金屬的去除處理上之應用

在過去十年, 鐵氧化菌與硫氧化菌最常被應用於污泥中重金屬的去除處理, Couillard and Mercier (1991) 利用鐵氧化菌氧化鐵離子作為能量來源, 將污泥中氧化還原電位與酸度增加, 造成污泥中重金屬溶出。Blais *et al.* (1993a) 探討溫度對生物淋溶法淋溶污泥中重金屬之影響, 結果顯示, 污泥中重金屬的去除效率受到溫度的強烈影響; 鐵氧化菌在 42 °C 的條件下生物淋溶試驗效果最佳, 達到最低之 pH 值所需花費的時間最短, 重金屬之溶出效率也最高, 然而, 硫氧化菌最佳之生物淋溶試驗的條件則在 35 °C 與 28 °C。Blais *et al.* (1992b, c) 也曾馴養污泥中之原生硫氧化菌與鐵氧化菌將二十三種不同總固體物含量之污泥中所含重金屬溶出, 結果顯示, 污泥中固體物含量對鎘、錳和鋅的溶出率的影響較少, 而當污泥中固體物濃度增加時, 對鉻、銅、鎳和鉛溶出效率有較大之影響。同時也發現硫氧化菌之生物淋溶程序比鐵氧化菌之生物淋溶程序中重金屬之平均溶出效率高。

亦有學者探討溫度對生物淋溶法將重金屬自污泥中溶出動力學之影響 (Tyagi *et al.*, 1994), 結果顯示, 儘管在淋溶初期階段重金屬溶出受到溫度影響, 但當試驗結束時, 重金屬之最終溶出效果並不受溫度的影響。

Sreekrishnan and Tyagi (1995) 針對以生物淋溶程序去除生活污水污泥中重金屬時的操作靈敏性變異因素進行研究，有下列發現：(1)在生物淋溶過程中細菌的初始濃度較高時，能減少淋溶所需的時間，但並不會影響金屬的最終去除效率；(2)如果污泥的初始 pH 值已經很低，則在淋溶過程中調整至 pH 4.0 所需花費的時間可顯著地減少；(3)在高濃度的污泥固體濃度下，可增加金屬的溶出速率；(4)金屬淋溶速率在 7 到 35 的控制溫度範圍間，隨著溫度上升，金屬之溶出速率加快。

Kitada *et al.* (2000) 以原生硫氧化菌去除厭氧消化污泥中之重金屬，將污泥厭氧消化程序中所產生的含硫化氫之消化氣體，經由濕式脫硫作用會將硫化氫轉變為硫，以硫作為基質進行淋溶試驗。濕式脫硫作用程序如下列反應式：



Xiang *et al.* (2000) 則以原生鐵氧化菌去除厭氧性消化污泥中重金屬，探討添加不同濃度(0、0.5、1.0、2.0、3.0 與 4.0 g/L)的 Fe^{2+} 對重金屬去除效率之影響，結果顯示，以濃度 4.0 g Fe^{2+} /L 的試程中 pH 值在淋溶後第 5 天時，為最低之 pH 值約 1.7 左右，其重金屬之去除效率在淋溶後第 10 天時，分別為鉻 55 %、銅 92 %、鋅 83 %、鎳 54 % 與鉛 16 %。

2.6.4.3 在底泥重金屬的去除處理上之應用

關於利用生物淋溶方法去除底泥中重金屬之研究比污泥來得少 (Chartier, 1992 ; Couillard and Chartier, 1993 ; Couillard *et al.*, 1994 ; Mercier *et*

al., 1996; Chartier and Couillard, 1997; Seidel *et al.*, 1997; Chen and Lin, 2000, 2001, 2003)。Mercier *et al.* (1996) 以鐵氧化菌生物淋溶受重金屬污染之底泥，在無接種體及底泥有無滅菌的條件下，以 FeSO_4 與 FeCl_2 作為基質進行試驗，結果顯示，在無滅菌之底泥及以 FeCl_2 作為基質的條件下 pH 值降的最低。

Seidel *et al.* (1997) 以河川底泥所馴養之硫氧化菌進行研究，在實驗室環境下利用懸浮溶液淋溶作用(suspension leaching)與模型廠之過濾淋溶作用(percolation leaching)，去除受污染的河川底泥中重金屬。此外，也以原生硫氧化菌淋溶重金屬的能力與酸處理重金屬的方式做比較，結果發現，在懸浮溶液淋溶試驗中以元素硫作為基質之淋溶作用，重金屬的溶出效果比以硫酸處理的效果更好；以元素硫作為基質且有接種體之淋溶作用對重金屬之溶出效果比僅添加硫作為基質之淋溶作用較好。在模型廠的環境下，底泥的類型對淋溶的效率有相當大的影響，經過 120 天後，好氧性的底泥中，重金屬之平均溶出率約 62 %，然而，在厭氧性的底泥中，重金屬的溶出效率僅達到 9 %。

Anderson *et al.* (1998) 利用自暴雨沉積物中馴養原生鐵氧化菌來淋溶微量金屬，並探討溫度的變化對生物淋溶試驗之影響，結果發現，原生鐵氧化菌在 38 °C 時生物活性為最大，其次為 33 °C、28 °C 及 23 °C，45 °C 時之生物活性最小。在 33 °C 且 pH 值為 2.6 條件下，重金屬之平均溶出效率為：銅 64 %、鉛 71 %、鋅 98 % 以及鉻 13 %。

Chen and Lin (2000, 2001, 2003) 以純硫氧化菌淋溶二仁溪底泥中重金屬。在純硫氧化菌(*T. thiooxidans* 及 *T. thioparus*)淋溶受重金屬污染底泥之影響因子的研究中(Chen and Lin, 2000)，探討總固體物與基質濃度的變化對生物淋溶效果之影響，結果顯示，重金屬之溶出效率隨著底泥固體物含量的增加而減少。而基質濃度不超過 5.0 g S/L 時，pH 下降速率隨著基質濃度的

增加而增加；酸產生速率也隨著基質濃度的增加而增加。然而，當基質濃度超過 5.0 g S/L 時，發現硫氧化菌的生物活性受到抑制。以實驗室規模的完全混合反應槽(completely mixed batch, CMB)評估在不同總固體物含量下，從受污染之底泥中淋溶重金屬試驗中 pH 值的重要性(Chen and Lin, 2001)。結果發現，固體物含量並不會直接影響重金屬之溶出效率，底泥 pH 值才是影響重金屬溶出效率的主要因素。目前則評估可回收型態的硫顆粒應用於受污染底泥之生物淋溶法(Chen and Lin, 2003)。以三種不同型態之硫顆粒(硫粉、球狀硫與片狀硫)作為 thiobacilli 在生物淋溶程序中能量來源，進行硫的利用與回收之評估。

以上，在以生物淋溶法去除污泥或底泥中重金屬之研究中，皆以重金屬之總量探討其溶出效率。但底泥中重金屬在環境的行為(即移動性、生物可利用性與毒性)則取決於重金屬在不同型態間的分佈(Campbell *et al.*, 1988 ; Tessier and Campbell, 1990)。底泥中重金屬之總量很少用於決定重金屬之生物可利用性(Campbell *et al.*, 1988)。Marquenie (1985) 也指出，在有機體中與在底泥中之總金屬量兩者間沒有相互之關係性，因為有機體中僅累積生物可利用之金屬。在底泥中不同型態之重金屬通常可以有選擇性萃取程序(selective extraction procedure)來區分。其操作上之定義可區分為，吸附性金屬、與碳酸鹽結合之金屬、與鐵/錳氧化物結合之金屬、與有機物及硫化物結合之金屬，以及殘餘型態之金屬(Tessier *et al.* 1979)。然而，分析底泥中重金屬各鍵結型態可了解經生物淋溶前後之差異，及得知重金屬在生物淋溶程序中主要以何種鍵結型態溶出。

Chartier *et al.* (2001) 以純培養鐵氧化菌針對Lachine運河底泥、Aylmer 湖泊底泥與Iles-aux-Chats之河川底泥進行生物淋溶試驗之研究，並以逐步選擇性萃取法(sequential selective extraction)分析微量金屬在生物淋溶程序中主要以何種鍵結型態溶出。結果顯示，在三種不同的底泥中，鉛、鋅與鎘

在生物淋溶前主要與碳酸鹽鍵結約18-42%；與鐵/錳氧化物鍵結約39-60%。經生物淋溶後約90-100%與碳酸鹽及鐵/錳氧化物鍵結的鉛、鋅與鎘被去除。銅在生物淋溶前主要與有機物及硫化物鍵結約65-72%，平均約63%與有機物及硫化物鍵結的銅在生物淋溶程序中被去除。鎳與鉻在生物淋溶前則主要與殘餘態鍵結(50-80%)；在生物淋溶程序中鉻沒有明顯地溶出，於淋溶前後其鍵結分佈百分比相似。鎳在生物淋溶程序中則主要與碳酸鹽及鐵/錳氧化物鍵結(70-80%)的鎳被去除。

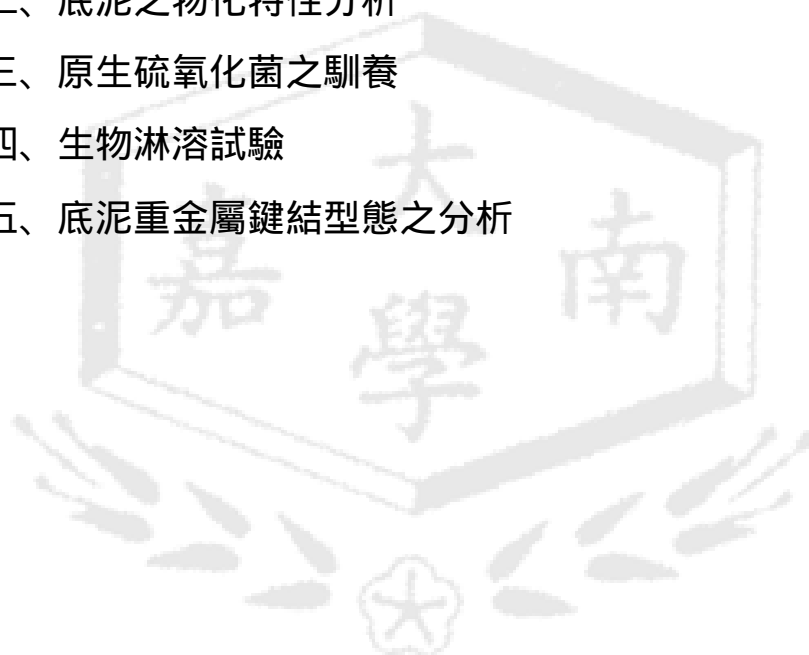


第三章 實驗設備、材料與方法

3.1 研究流程

本研究係以生物淋溶法來探討底泥重金屬溶出的可能性，因此，研究流程，如圖 3.1 所示，可分為下列各階段：

- 一、底泥樣品的採集
- 二、底泥之物化特性分析
- 三、原生硫氧化菌之馴養
- 四、生物淋溶試驗
- 五、底泥重金屬鍵結型態之分析



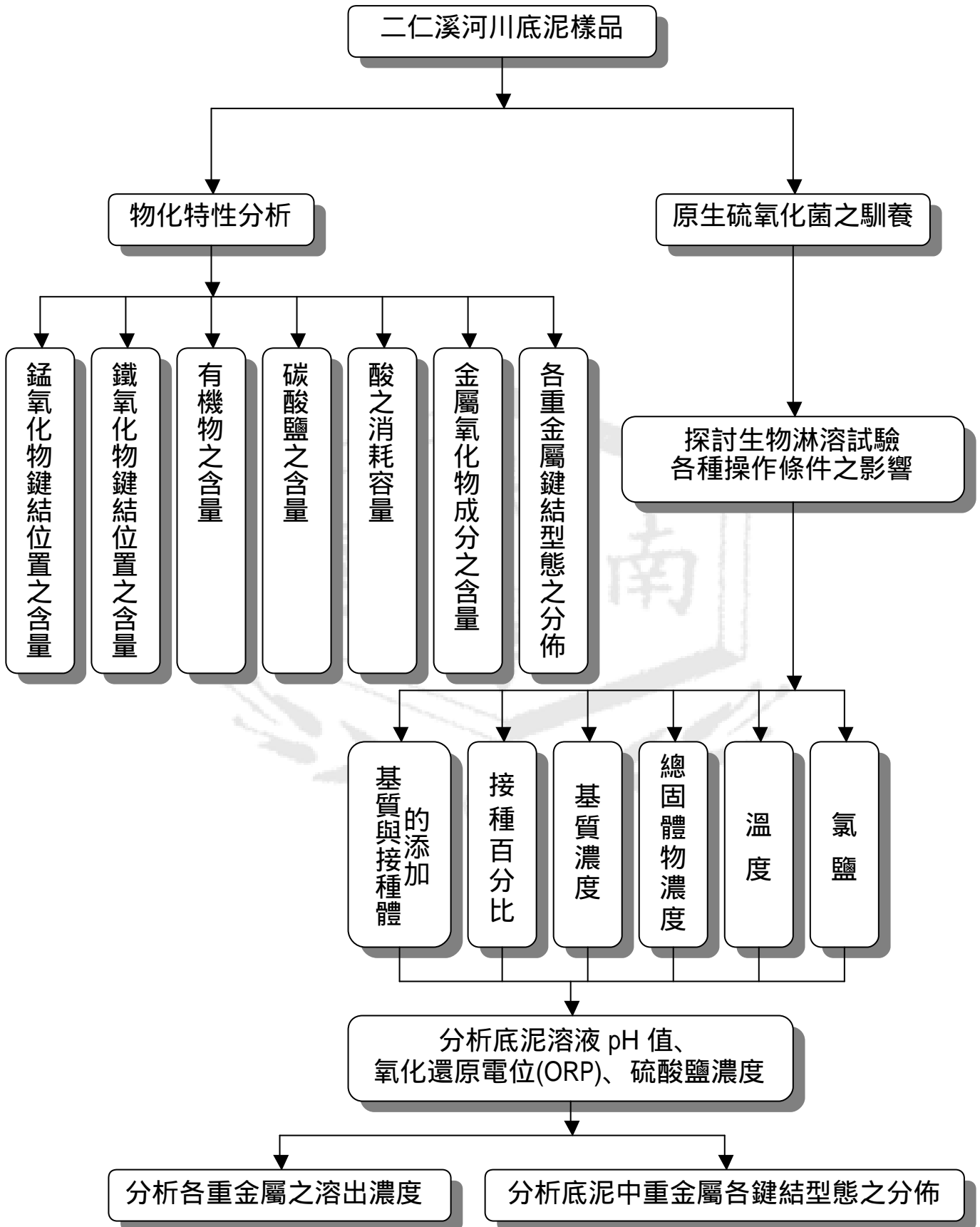


圖 3.1 研究流程圖

3.2 實驗設備及儀器

實驗過程所使用之實驗設備與儀器分別列述如下：

儀器設備名稱	廠牌及規格
1. 電子天平	SHIMADZU , Model: Libror AEX-200G
2. pH/ORP 測定儀	ISTEK , Model: 740P
3. 磁攪拌器	CORNING , Model: PC-320
4. 烘箱	VERTEX , Model: VT9610
5. 真空烘箱	DENG YNG , Model: DV203
6. 真空幫浦	新光精機 , Model: SV-3A
7. 離心機	HITACHI , Model: CF 15D
8. 高壓滅菌釜	HUXLEY , Model: HL-340
9. 恆溫震盪式水浴槽	KANSIN , Model: SB301
10. 恆溫震盪式培養箱	WISDOM , Model: 721SR
11. 旋轉裝置	ASSOCIATED , Model: 34R4BFC1-5R
12. 分光光度計	SHIMADZU , Model: UV-1201
13. 火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)	GBC , Model: AA908
14. 石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)	GBC , Model: GF3000
15. 離子層析儀(IC)	DIONEX , Model: DX-120
16. 掃描式電子顯微鏡(SEM)	JEOL , Model: JXA-840
17. 元素能量光譜儀(EDS)	LINKS , Model: AN10000/85S

3.3 實驗材料及藥品

實驗過程所使用材料及藥品名稱與等級列述如下：

藥品名稱	等級
1. 氯化氨 (NH_4Cl)	保證試藥級
2. 氯化鐵 ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	保證試藥級
3. 氯化鎂 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	保證試藥級
4. 氯化鈉 (NaCl)	保證試藥級
5. 氯化銜氨 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)	保證試藥級
6. 重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	保證試藥級
7. 無水硫酸鈉 (Na_2SO_4)	保證試藥級
8. 硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	保證試藥級
9. 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	保證試藥級
10. 磷酸二氫鉀 (KH_2PO_4)	保證試藥級
11. 碳酸鈉 (Na_2CO_3)	保證試藥級
12. 醋酸銨 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)	保證試藥級
13. 醋酸鈉 (CH_3COONa)	保證試藥級
14. 菲囉林指示劑	保證試藥級
15. 丙三醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)	保證試藥級
16. 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	保證試藥級
17. 冰醋酸 (CH_3COOH), 100 %	保證試藥級
18. 過氧化氫 (H_2O_2), 30 %	保證試藥級
19. 硫酸 (H_2SO_4), 98 %	保證試藥級
20. 硝酸 (HNO_3), 65 %	保證試藥級
21. 鹽酸 (HCl), 37 %	保證試藥級
22. 鐵標準液	分析級
23. 錳標準液	分析級
24. 鈣標準液	分析級
25. 鎳標準液	分析級
26. 銅標準液	分析級
27. 鉻標準液	分析級
28. 鋅標準液	分析級
29. 鉛標準液	分析級
30. 鈷標準液	分析級
31. 硫酸鹽標準液	分析級

3.4 底泥樣品的採集

研究所需之底泥係於二仁溪下游污染河段以 Ekman-Birge 採泥器採取上層(0~10 cm)之混合泥樣，採樣點位置如圖 3.4.1 所示；混合泥樣以冰桶冷藏攜回實驗室，首先，測定底泥含水率(NIEA S280.61C)，然後，取一部分原泥樣置於室內風乾。風乾後之底泥先將硬塊搗碎，接著以 2.0 mm 細篩篩網去除粗顆粒($dp > 2.0 \text{ mm}$)，將一部份過篩之風乾泥樣($dp < 2.0 \text{ mm}$)混合均勻，放入乾燥器中等待測定其物化特性，其它原泥樣則置於 4 冰箱中保存，供原生硫氧化菌之馴養及生物淋溶試驗用。

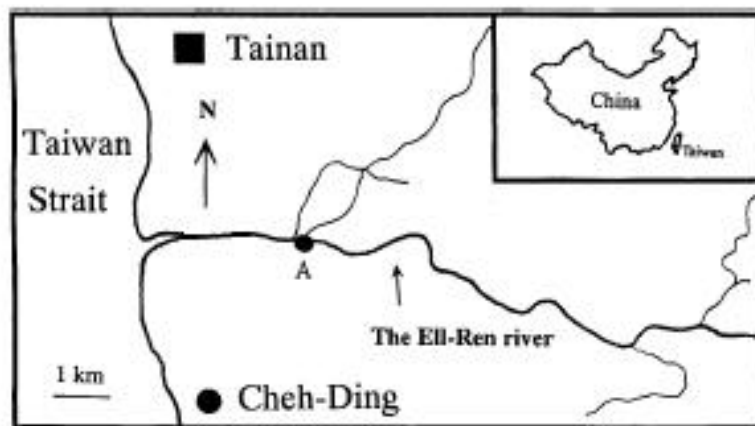


圖 3.4.1 二仁溪泥樣採集點位置圖

3.5 底泥之物化特性分析

底泥之物化特性分析項目包括：

- (1)底泥中錳氧化物(以% MnO_2 計)及鐵氧化物(以% Fe_2O_3 計)等鍵結位置之含量。
- (2)底泥中有機物之含量。
- (3)底泥中碳酸鹽(以% CaCO_3 計)之含量。

(4)底泥中酸之消耗容量 (acid-consuming capacity, ACC)。

(5)底泥中金屬氧化物成份之含量。

3.5.1 底泥物化特性分析方法

底泥之物化特性分析方法詳細步驟如下列所述之：

1. 底泥中之錳氧化物及鐵氧化物鍵結位置成分之含量分析 (Tessier *et al.*, 1985), 過程如下：

秤取約 3.0 g 已經空氣乾燥之底泥置入離心管中, 接著加入 20 mL 之 25 % (v/v) 醋酸溶液(含 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), 然後於 96 ± 3 °C 水浴中加熱並攪拌 6 小時。加熱攪拌後, 以 10,000 rpm 離心 8 分鐘, 再以孔徑 0.45 μm 濾紙過濾。濾液以火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS) 測定其錳與鐵之濃度, 然後, 以濾液中錳與鐵濃度換算成底泥中錳氧化物(以 % MnO_2 計)及鐵氧化物(以 % Fe_2O_3 計)之含量。

2. 底泥中有機物含量係以 Walkley-Black 濕式燃燒法(Nelson and Sommer, 1982)分析, 過程如下：

- (1) 秤取經空氣乾燥之底泥 1.50 \pm 0.01g 置入三角錐形瓶中, 接著加入 25 mL 之 0.4 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 小心混合, 使底泥全部浸濕(勿使底泥吸附在瓶壁上);

- (2) 再加入 20 mL 濃硫酸, 並均勻緩慢搖混 1 分鐘, 使底泥和全部藥品混合。放置 30 分鐘以上, 但不可隔夜, 可以保溫裝置使其散熱速度緩慢;

- (3) 接著加入 100 mL 之純水, 並於滴定前加入約 5 滴之菲囉林指示劑;

(4) 以 0.4 N $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 滴定，當溶液顏色由綠色變化至紅棕色時，即達滴定終點；

(5) 記錄所需之 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 滴定量，間接求得有機物含量(%)。

3. 底泥中碳酸鹽含量係以重量法 (Raad, 1978) 分析，過程如下：

(1) 於離心管中加入 10 mL HCl-FeCl_2 溶液，旋緊瓶蓋，置於烘箱中以 95 烘乾。24 小時後，取出離心管置於乾燥器中冷卻，然後秤重；

(2) 接著，取 1~10 g 經空氣乾燥過之底泥緩慢添加至離心管中(應避免 CO_2 將管中藥品溶液擠出)。產氣過程中需將瓶蓋旋開，並不斷均勻搖混 30 min，然後靜置 2 小時以上；

(3) 旋緊瓶蓋後將離心管放入烘箱中以 95 烘乾，經 24 小時後，取出離心管置於乾燥器中冷卻，然後秤重。接著，旋開瓶蓋釋出 CO_2 ，再旋緊瓶蓋，將離心管放入 95 烘箱中再一次烘乾。24 小時後取出離心管置於乾燥器中冷卻，加以秤重。重覆此步驟直到重覆秤重之差值小於 2~3 mg。

(4) 以步驟(1)加上所秤取之底泥重與步驟(3)得到之秤重差值計算底泥中碳酸鹽之含量(%)。

4. 底泥中酸之消耗容量分析 (Kersten and Förstner, 1991)，過程如下：

(1) 秤取約 3.0 g 之泥樣放入離心管中，接著加入 20 mL 之 1 M pH7.0 醋酸銨溶液於離心管中。然後將離心管搖晃均勻，再以每分鐘 30 ± 2 轉的旋轉裝置攪拌 30 分鐘。接著，將離心管靜置 2 小時後，以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，取出上澄液並以 0.45 μm 濾紙過濾，濾液以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)測定 Ca 之濃度(C_{11})。離心管中之泥樣則加入 20 mL 二次純水，並搖晃均勻，接著再以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，

倒出上澄液以 0.45 μm 濾紙過濾，濾液以火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS) 測定 Ca 之濃度(C_{12})。以 C_{11} 加上 C_{12} 之值運算得出可交換態之鈣含量。

(2) 接續步驟(1)之裝有泥樣的離心管，加入 20 mL 之 1 M pH5.0 醋酸鈉溶液於離心管中。然後將離心管搖晃均勻，再以每分鐘 30 ± 2 轉的旋轉裝置攪動 5 小時。接著，將離心管靜置 2 小時後，以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，取出上澄液並以 0.45 μm 濾紙過濾，濾液以火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS) 測定 Ca 之濃度(C_{21})。離心管中之泥樣則加入 20 mL 二次純水，並搖晃均勻，再以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，倒出上澄液以 0.45 μm 濾紙過濾，濾液以火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS) 測定 Ca 之濃度(C_{22})，以 C_{21} 加上 C_{22} 之值運算得出與碳酸鹽鍵結態之鈣含量。

(3) 底泥中酸消耗能力之含量 (ACC) 係為可交換態之鈣含量再加上與碳酸鹽鍵結態之鈣含量之總值先乘以 0.5 做當量修正再行運算得出 (mmol/Kg dry-wt)。

5. 底泥中金屬氧化物成份之含量

將採集之混合泥樣置於真空烘箱內，再利用真空幫浦連續抽氣，以保持真空烘箱內完全真空狀態，在 85 $^{\circ}\text{C}$ 高溫下將混合泥樣烘乾。將真空烘乾後之混合泥樣鍍金處理，並利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) (JEOL, JXA-840) 附元素能量光譜儀 (energy dispersive spectrometer, EDS) (LINKS, AN10000/85S) 進行分析，觀察底泥顆粒表面形狀外觀。

底泥顆粒表面元素分析是利用元素能量光譜儀顯微分析定性 (推算元素類別) 及半定量 (元素組成百分比)。此項分析可以找出底泥顆粒表面所

含元素種類，及其分佈情形。分析成份為 C、Na、Al、Si、Ca、Mn、Fe，再行運算出各別金屬氧化物重量百分比(%)。

3.6 原生硫氧化菌之馴養

所有生物淋溶試驗中所需之原生硫氧化菌，皆以二仁溪採樣之部分底泥依控制的參數及條件進行馴養。馴養的方法，則參考 Jain and Tyagi (1992) 的方法進行。

3.6.1 馴養方法及步驟

原生硫氧化菌馴養的方法及步驟敘述如下：

以 500 mL 錐形瓶盛裝 250 mL 液體培養基，經滅菌後，加入濕重 8.0 g 二仁溪底泥，然後置於恆溫震盪式培養箱中，於 25℃ 及每分鐘 120 轉的速度下進行原生硫氧化菌之馴養。在每一試程結束後，抽取前一試程之上澄液 5 mL，加入含 250 mL 滅菌後的液體培養基及濕重 8.0 g 二仁溪底泥的 500 mL 錐形瓶中繼續馴養(subculturing)。在馴養期間，每隔 2 至 3 日測定培養溶液 pH 值，直到溶液 pH 值下降至 2.0 以下，即完成馴養。

液體培養基之組成，參考黃氏(1978)所述，其組成如下：

Na ₂ S ₂ O ₃ 5H ₂ O	20.0 g/L
NH ₄ Cl	1.0 g/L
KH ₂ PO ₄	1.0 g/L
MgCl ₂ 6H ₂ O	0.5 g/L
二段純水	1.0 L

(用 1 N NaOH 及 1 N H₂SO₄ 將 pH 值調至 7.0)

3.7 生物淋溶試驗

生物淋溶試驗主要在於探討重金屬以硫氧化菌自底泥中溶出之效果，並探討各種操作條件之變化對硫氧化菌淋溶底泥中重金屬之溶出效果的影響。在一系列生物淋溶試驗後，將找出原生硫氧化菌淋溶底泥中重金屬之最佳的操作條件，以作為往後河川底泥重金屬生物淋溶時之參考。

3.7.1 生物淋溶試驗方法及步驟

生物淋溶試驗的方法及步驟如下列所述之：

每一試程皆先秤取濕重 8.0 g 二仁溪底泥，放入 500 mL 錐形瓶中，再加入控制量之基質及控制量之已馴養的菌液，然後再以二段純水稀釋至 250 mL。接著，將錐形瓶放入恒溫震盪式培養箱中，在控制之溫度及每分鐘 120 轉的震盪速度下進行生物淋溶試驗。

3.7.2 生物淋溶試驗實驗分析項目及方法

生物淋溶試驗實驗分析項目及方法，其詳細步驟如下列所述之：

每隔 2 至 3 日測定底泥溶液之 pH 及氧化還原電位(ORP)，並分析硫酸鹽之含量，觀察其變化。每一試程結束後，上澄液以濾紙(0.45 μm) 過濾。濾液則以原子吸收光譜儀(AAS)分析各種重金屬之溶出濃度。接著，殘餘的泥樣則以逐步萃取法分離出五種鍵結型態(可交換態、與碳酸鹽鍵結態、與錳氧化物鍵結態、與鐵氧化物鍵結態及與有機物鍵結態)之重金屬，再以原子吸收光譜儀分析各種鍵結型態之重金屬濃度。

3.7.3 生物淋溶試驗操作條件之探討

主要探討的操作條件包括：基質(硫)和接種體的添加、接種百分比、基質濃度、固體物濃度及溫度等。

3.7.3.1 基質和接種體的添加對生物淋溶試驗之影響

- (1) 分別準備 4 組各盛裝 250 mL 液體培養基的 500 mL 錐形瓶。液體培養基之組成，如同 3.6.1 所述。
- (2) 再分別準備 4 組各盛裝 250 mL 不含硫代硫酸鈉之液體培養基(即不含硫基質之液體培養基)的 500 mL 錐形瓶。
- (3) 取步驟(1)及步驟(2)各 2 組，分別接種 2.0 % (v/v) 已馴養之菌液。
- (4) 接著，將所有錐形瓶放置於恒溫(25)震盪式培養箱中，以每分鐘 120 轉的震盪速度進行生物淋溶試驗。
- (5) 生物淋溶試驗實驗分析項目及方法，如同 3.7.2 所述之分析。
- (6) 硫酸鹽含量以離子層析儀(IC)分析其濃度，操作條件如下所示。

儀器型號：DIONEX，DX-120 Ion Chromatograph

陰離子分離管(anion separation column)：AS9-HC (250 ×4 mm)

保護管(guard column)：AG9-HC (50 ×4 mm)

抑制器(suppressor)：具再生功能的抑制器(anion self-regenerating suppressor, ASRS-ULTRA)

流洗液：9.0 mM Na₂CO₃

流量：1.0 mL/min

樣品回路：20.0 mL

3.7.3.2 不同的接種百分比(v/v)對生物淋溶試驗之影響

- (1) 液體培養基之組成，如同 3.6.1 所述。分別加入不同百分比(v/v)的接種液於 250 mL 的液體培養基中。接種百分比(v/v)分別為：0.0 %、1.0 %、2.0 %、4.0 %、8.0 %。
- (2) 接著，將錐形瓶放置於恒溫(25)震盪式培養箱中，以每分鐘 120 轉的震盪速度進行生物淋溶試驗。
- (3) 生物淋溶試驗實驗分析項目及方法，如同 3.7.2 所述之分析。
- (4) 硫酸鹽含量分析，如同 3.7.3.1 所述。

3.7.3.3 不同基質濃度對生物淋溶試驗之影響

- (1) 液體培養基之組成，主要如同 3.6.1 所述之培養基，惟基質濃度調整為：1.0 g S/L、 2.0 g S/L、 5.0 g S/L、 8.0 g S/L、 10.0 g S/L(以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 所配製)。
- (2) 然後，接種 2.0 % (v/v)已馴養之菌液於上述各液體培養基中。
- (3) 接著，將錐形瓶放置於恒溫(25)震盪式培養箱中，以每分鐘 120 轉的震盪速度進行生物淋溶試驗。
- (4) 生物淋溶試驗實驗分析項目及方法，則如同 3.7.2 所述之分析。
- (5) 硫酸鹽含量分析，如同 3.7.3.1 所述

3.7.3.4 不同固體物濃度對生物淋溶試驗之影響

- (1) 液體培養基之組成如同 3.6.1 所述。惟在生物淋溶試驗中分別加入不同濃度之固體物(底泥)於 250 mL 的液體培養基中。所加入的固體物濃度(濕重)分別如下：6.0 g/L、 13.0 g/L、 26.0 g/L、 32.0 g/L、 39.0 g/L。
- (2) 然後，接種 2.0 % (v/v)已馴養之菌液於上述各液體培養基。
- (3) 接著，將錐形瓶放置於恒溫(25)震盪式培養箱中，以每分鐘 120 轉的

震盪速度進行生物淋溶試驗。

- (4) 生物淋溶試驗實驗分析項目及方法，則如同 3.7.2 所述之分析。
- (5) 硫酸鹽含量分析，如同 3.7.3.1 所述

3.7.3.5 不同溫度對生物淋溶試驗之影響

- (1) 接種 2.0 % (v/v) 已馴養之菌液於各裝有濕重 8.0 g 二仁溪底泥及 250 mL 液體培養基的 500 mL 錐形瓶。液體培養基之組成，如同 3.6.1 所述。
- (2) 然後，分別將錐形瓶放置於恒溫震盪式培養箱中。培養箱分別控制於不同之溫度下 (25、37 及 55)，以每分鐘 120 轉的震盪速度下進行生物淋溶試驗。
- (3) 生物淋溶試驗實驗分析項目及方法，則如同 3.7.2 所述之分析。
- (4) 硫酸鹽含量分析，如同 3.7.3.1 所述

3.8 底泥中重金屬鍵結型態之分析

生物淋溶試驗中在每一試程結束後，其殘餘的泥樣以逐步萃取法 (Tessier *et al.*, 1979 ; Belzile *et al.*, 1989) 分析底泥中重金屬各鍵結型態之分佈。本研究中所探討之重金屬包括鎳、銅、鉛、鋅、鉻、及鈷等六種。底泥中重金屬鍵結型態可分為五種，包括可交換態(exchangeable, F1)、與碳酸鹽鍵結態(bound to carbonates, F2)、與錳氧化物鍵結態(bound to Mn-oxides, F3)、與鐵氧化物鍵結態(bound to Fe-oxides, F4)、與有機物鍵結態(bound to organic matters, F5)，而將各重金屬之前五種鍵結型態之含量總合(不含殘留態)稱為重金屬之總可萃取量(total extractable heavy metals, TEHM_S)。

3.8.1 逐步萃取法操作條件與流程

逐步萃取法操作條件與流程如圖 3.8.1 所示，其詳細步驟如下列所述之：

1. 可交換態

秤取每一試程結束後殘餘的泥樣放入離心管中，接著加入 20 mL 之 1 M 醋酸銨溶液(pH7.0)於離心管中。然後將離心管搖晃均勻，再以每分鐘 30 ± 2 轉的旋轉裝置攪拌 30 分鐘。接著，離心管靜置 2 小時後，以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，將上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾。過濾後之濾液，以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{11})。經離心後的泥樣，加入 20 mL 二次純水，並將離心管搖晃均勻。接著再以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，倒出上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾，濾液，並以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{12})。可交換態之重金屬含量係以 C_{11} 加上 C_{12} 之值再行運算得出(mg/Kg dry-wt)。

2. 與碳酸鹽鍵結態

接續步驟 1.之裝有泥樣的離心管，加入 20 mL 之 1 M 醋酸鈉溶液(pH5.0)於離心管中。然後將離心管搖晃均勻，再以每分鐘 30 ± 2 轉的旋轉裝置攪動 5 小時。接著，離心管靜置 2 小時後，以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，將上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾。過濾後之濾液以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{21})。經離心後的泥樣，加入 20 mL 二次純水。接著將離心管搖晃均勻，再以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，倒出上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾，濾液，並以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{22})。與碳酸鹽鍵結態之重金屬含量係以 C_{21} 加上 C_{22} 之值再行運算得出(mg/Kg dry-wt)。

3. 與錳氧化物鍵結態

接續步驟 2.之裝有泥樣的離心管,加入 20 mL 之 0.1 N 硝酸溶液(含 0.1 M $\text{NH}_2\text{OH HCl}$)(pH2.0)於離心管中。然後,將離心管搖晃均勻,再以每分鐘 30 ± 2 轉的旋轉裝置攪拌 0.5 小時。接著,離心管靜置 2 小時後,以 10,000 rpm 離心 8 分鐘,將上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾。過濾後之濾液以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{31})。經離心後的泥樣,再加入 20 mL 二次純水。接著,將離心管搖晃均勻,再以 10,000 rpm 離心 8 分鐘,將上澄液倒出以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾,濾液,並以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{32})。與錳氧化物鍵結態之重金屬含量係以 C_{31} 加上 C_{32} 之值再行運算得出(mg/Kg dry-wt)。

4. 與鐵氧化物鍵結態

接續步驟 3.之裝有泥樣的離心管,加入 20 mL 之 25 % (v/v) 醋酸溶液(含 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH HCl}$)。然後,將離心管搖晃均勻後置於 96 的水浴中加熱攪拌 6 小時。加熱攪拌後,待其冷卻,以 10,000 rpm 離心 8 分鐘,將上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾。過濾後之濾液以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{41})。接著,添加 20 mL 二次純水於經離心後之離心管中,將離心管搖晃均勻,再以 10,000 rpm 離心 8 分鐘,倒出上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾,濾液,並以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{42})。與鐵氧化物鍵結態之重金屬含量係以 C_{41} 加上 C_{42} 之值再行運算得出(mg/Kg dry-wt)。

5. 與有機物鍵結態

接續步驟 4.之裝有泥樣的離心管，以 5 mL 之 0.1 N 硝酸溶液及 10 mL 之 30 % 過氧化氫溶液，分次將泥樣淋洗至消化瓶中，再將消化瓶置於 85 的水浴中加熱攪拌 5 小時。加熱攪拌後，等待冷卻，加入 15 mL 之 20 % (v/v) 硝酸溶液(含 3.2 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)於消化瓶中，將消化瓶搖晃均勻後倒入離心管中，以每分鐘 30 ± 2 轉的旋轉裝置攪拌 30 分鐘後，以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，將上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾。過濾後之濾液以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度 (C_{51})。接著，添加 30 mL 二次純水於經離心後的離心管中，並搖晃離心管使泥水均勻。再以 10,000 rpm 離心 8 分鐘，倒出上澄液以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾，濾液，並以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)或石墨爐式原子吸收光譜儀(GFAAS)測定各重金屬之濃度(C_{52})。與有機物鍵結態之重金屬含量係以 C_{51} 加上 C_{52} 之值再行運算得出(mg/Kg dry-wt)。

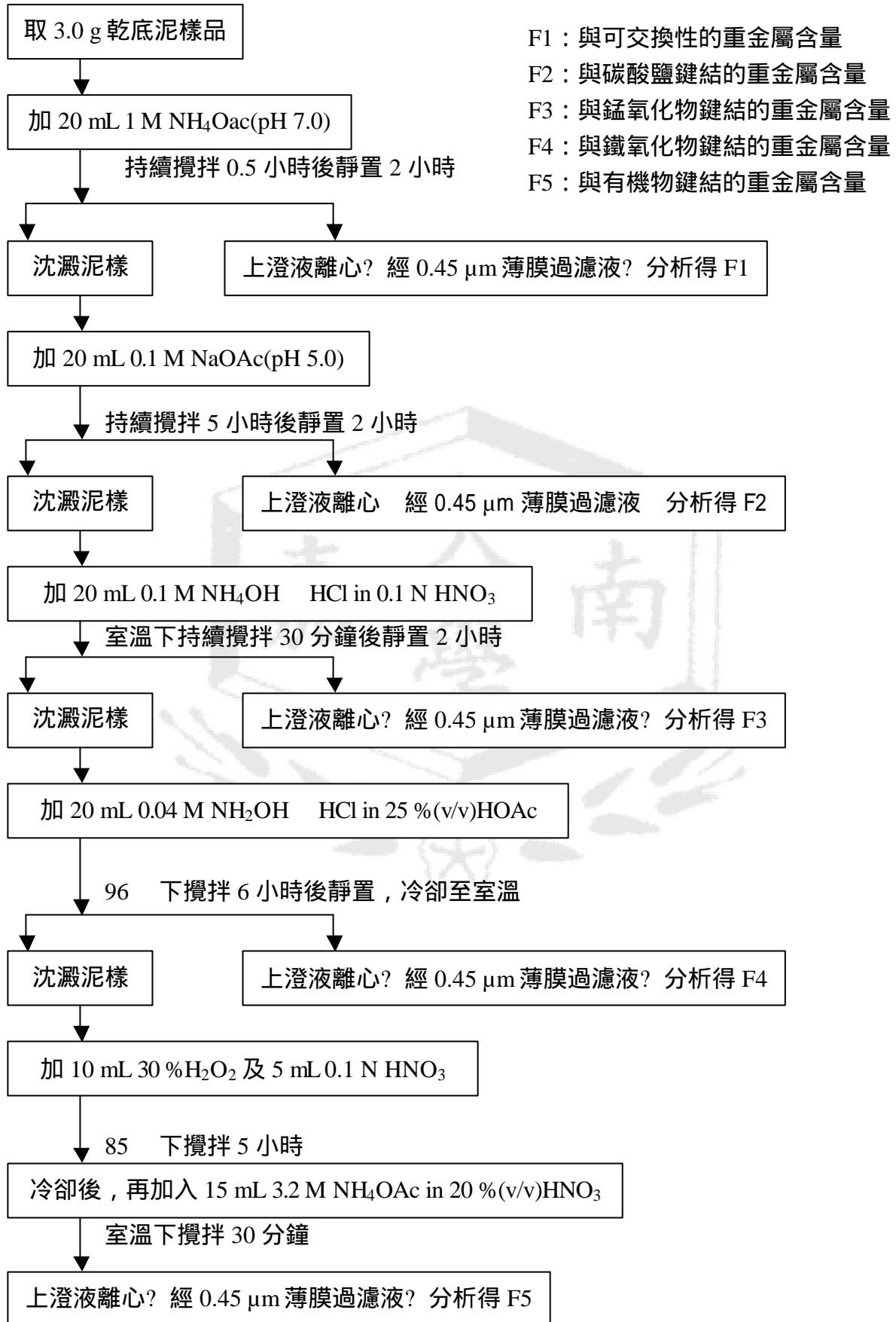


圖 3.8.1 逐步萃取法流程圖

第四章 結果與討論

4.1 底泥之物化特性分析

章節 4.2、4.3、4.4、4.6 及 4.7 之生淋溶試驗中二仁溪底泥之泥樣為泥樣 A，而章節 4.5 之生淋溶試驗中二仁溪底泥之泥樣為泥樣 B。泥樣 A 與泥樣 B 之物化特性分析結果分別列述於下。

4.1.1 泥樣 A 之物化特性分析

泥樣 A 之二仁溪底泥物化特性分析結果如表 4.1.1 所示，其底泥含水率為 44.6 %，碳酸鹽含量較高達 10.4 %，有機物及鐵氧化物含量次之，分別為 2.9 % 及 1.4 %，錳氧化物含量較少僅 0.01 %。

表 4.1.1 二仁溪底泥泥樣 A 之物化特性

Item	Value
water content (%)	44.6
carbonates (% as CaCO ₃)	10.4
Fe-oxides (% as Fe ₂ O ₃)	1.4
Mn-oxides (% as MnO ₂)	0.01
organic matters (%)	2.9

二仁溪底泥中重金屬總可萃取量(TEHM)如表 4.1.2 所示，鋅含量最高達 1241.5 mg/kg；銅含量次之達 1087.9 mg/kg；鉛與鉻含量則較為相近，分別為 373.6 mg/kg 與 336.8 mg/kg；鎳的含量較少為 198.7 mg/kg；鈷含量為最少僅 5.7 mg/kg。

表 4.1.2 泥樣 A 中重金屬總可萃取量(TEHM)

Ni	Zn	Co	Cu	Pb	Cr
(mg/kg)					
198.7	1241.5	5.7	1087.9	373.6	336.8

底泥中重金屬各鍵結型態之分佈如表 4.1.3 所示，鎳主要與鐵氧化物及碳酸鹽鍵結，分別佔其 TEHM 之 40.9 及 30.8 %；鋅主要與鐵氧化物鍵結(佔其 TEHM 之 61.2 %)，其次為與有機物鍵結(佔其 TEHM 之 37.1 %)；鈷與鐵氧化物、碳酸鹽及有機物之鍵結量相近，分別佔其 TEHM 之 33.4、28.6 及 34.4 %；銅絕大多數與有機物鍵結(佔其 TEHM 之 97.7 %)；鉛與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物之鍵結量也很相近，分別佔其 TEHM 之 32.4 36.5 及 29.2 %；而鉻則主要與鐵氧化物鍵結(佔其 TEHM 之 71.6 %)。

表 4.1.3 泥樣 A 中重金屬各鍵結型態之分佈

Fractions	Metals	Ni	Zn	Co	Cu	Pb	Cr
		(%)					
exchangeable		6.1	0.0	2.1	0.8	0.9	0.0
bound to carbonates		30.8	0.3	28.6	1.1	32.4	9.6
bound to Mn-oxides		9.6	1.4	1.5	0.0	0.9	0.3
bound to Fe-oxides		40.9	61.2	33.4	0.4	36.5	71.6
bound to Organics		16.3	37.1	34.4	97.7	29.2	29.2

底泥中酸之消耗容量(ACC)如表4.1.4所示。二仁溪底泥中ACC的含量為46.1 mmol/kg。底泥中酸之消耗容量係指底泥中緩衝酸產生的能力 (Förstner *et al.*, 1990)；即為是底泥中之緩衝能力，此值愈高則代表需要更多

的酸產生才能使底泥溶液中pH值下降。文獻中通常將酸消耗能力與酸產生潛力(acid-producing potential, APP)此兩值之差值，用來評估底泥中重金屬潛在之毒性指標，且也可作為泥漿處置的長期污染評估(Kersten and Förstner, 1991)。底泥中酸產生潛力則係指底泥釋放酸的能力。文獻研究發現當ACC與APP之差值為負值時，即為酸產生潛力大於酸消耗能力，則表示生物可利用性之可能性增加以及底泥具有酸化之可能性(Kersten and Förstner, 1991)，顯示此等底泥可能具有生物毒性。

表 4.1.4 泥樣 A 中酸之消耗容量(ACC)

泥樣	Compound	Function	Value (mmol/kg)
A	Ca	base potential	46.1

本研究利用 SEM 分析底泥顆粒之表面型態，選擇 100 的放大倍率觀察其外觀，並以此放大倍率藉由 EDS 分析 C、Na、Al、Si、Ca、Mn、Fe 等元素及元素重量百分比，再將元素重量百分比經由換算成金屬氧化物重量百分比。圖 4.1.1 為以 SEM 放大 100 倍率下其底泥顆粒表面外觀，顯示，底泥顆粒尺寸大小並無均一性，可能因其底泥之組成成份較為複雜所致。圖 4.1.2 係為在 SEM 放大 100 倍率與電子束為 20.0 KV 下，EDS 分析元素種類及其分佈情形，可看出 C 與 Si 兩元素為底泥顆粒表面之主要元素。金屬氧化物重量百分比分析結果則如表 4.1.5 所示，底泥中以 C 成分最多佔 47.5 %，SiO₂ 次之佔 34.9 %，以 Na₂O、CaO 及 MnO₂ 之組成含量較少，分別僅佔 0.8、0.4 與 0.2 %。

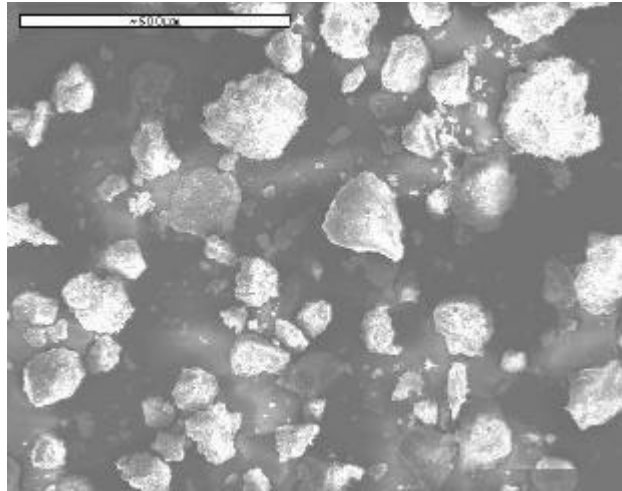


圖 4.1.1 泥樣 A 放大 100 倍率與電子束 20.0 KV 下底泥顆粒表面外觀

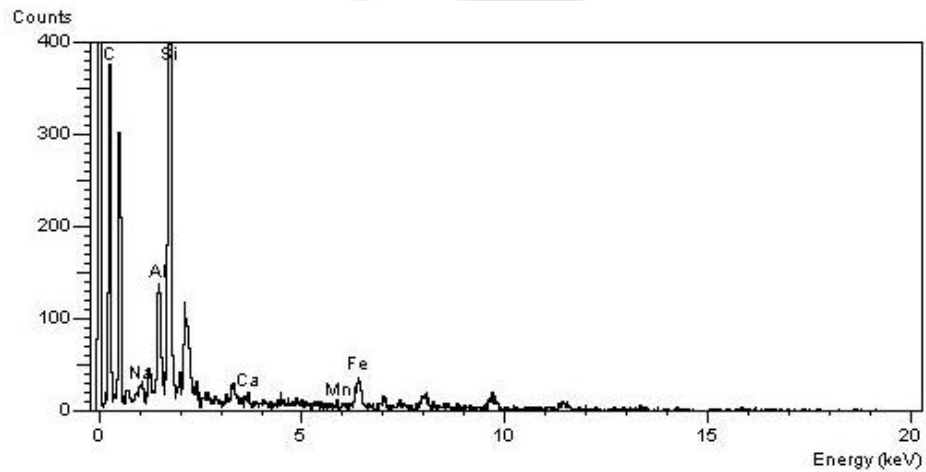


圖 4.1.2 泥樣 A 以 EDS 分析元素種類及其分佈情形(×100 與 20.0 KV)

表 4.1.5 泥樣 A 中金屬氧化物之重量百分比

泥樣 A	%
C	47.5
Na ₂ O	0.8
Al ₂ O ₃	6.6
SiO ₂	34.9
CaO	0.4
MnO ₂	0.2
Fe ₂ O ₃	9.6

4.1.2 泥樣 B 之物化特性分析

泥樣 B 之二仁溪底泥之物化特性分析結果如表 4.1.6 所示，與泥樣 A 之物化特性分析結果相似。底泥含水率為 37.3 %，碳酸鹽含量較高達 10.6 %，有機物及鐵氧化物含量次之，分別為 3.0 %及 1.3 %，錳氧化物含量較少僅 0.02 %。

表 4.1.6 二仁溪底泥泥樣 B 之物化特性

Item	Value
water content (%)	37.3
carbonates (% as CaCO ₃)	10.6
Fe-oxides (% as Fe ₂ O ₃)	1.3
Mn-oxides (% as MnO ₂)	0.02
organic matters (%)	3.0

泥樣 B 之二仁溪底泥中重金屬總可萃取量如表 4.1.7 所示。鋅含量最高達 1257.3 mg/kg；銅含量次之達 1110.9 mg/kg；鉛與鉻的含量則較為相近，分別為 341.8 mg/kg 與 388.0 mg/kg；鎳的含量較少為 179.8 mg/kg；鈷之含量為最少僅 5.5 mg/kg，大致與泥樣 A 之金屬含量相近之。

表 4.1.7 泥樣 B 中重金屬之總可萃取量(TEHM)

Ni	Zn	Co	Cu	Pb	Cr
(mg/kg)					
179.8	1257.3	5.5	1110.9	341.8	388.0

泥樣 B 之底泥中重金屬各鍵結型態之分佈如表 4.1.8 所示，與泥樣 A 之分佈大同小異。鎳主要與碳酸鹽及鐵氧化物鍵結，分別佔其 TEHM 之 43.3

及 35.5 %；鋅主要與鐵氧化物鍵結(佔其 TEHM 之 51.6 %)，其次為與有機物鍵結(佔其 TEHM 之 25.3 %)；鈷與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物之鍵結量相近，分別佔其 TEHM 之 40.4、24.8 及 29.6 %；銅絕大多數與有機物鍵結(佔其 TEHM 之 96.0 %)；鉛與鐵氧化物及有機物之鍵結量也很相近，分別佔其 TEHM 之 36.8 及 41.6 %，其次與碳酸鹽鍵結(佔其 TEHM 之 19.9 %)；而鉻則主要與鐵氧化物鍵結(佔其 TEHM 之 70.2 %)。

表 4.1.8 泥樣 B 中重金屬各鍵結型態之分佈

Fractions	Metals	Ni	Zn	Co	Cu	Pb	Cr
		(%)					
exchangeable		4.4	1.4	0.0	1.3	0.5	0.0
bound to carbonates		43.3	12.7	40.4	0.8	19.9	11.8
bound to Mn-oxides		7.4	9.0	5.2	0.5	1.2	0.6
bound to Fe-oxides		35.5	51.6	24.8	1.4	36.8	70.2
bound to Organics		9.4	25.3	29.6	96.0	41.6	17.4

底泥中 ACC 如表 4.1.9 所示。二仁溪底泥泥樣 B 中 ACC 的含量為 42.9 mmol/kg 較低於泥樣 A 中的 ACC 含量。酸之消耗容量越高則可代表底泥中鹼度越高。因此，在生物淋溶程式中淋溶初期底泥具有緩衝能力導致於 pH 值有先上升後下降之趨勢。

表 4.1.9 泥樣 B 中酸之消耗容量(ACC)

泥樣	Compound	Function	Value (mmol/kg)
B	Ca	base potential	42.9

圖 4.1.3 為以 SEM 放大 100 倍率下泥樣 B 底泥顆粒表面外觀。也可觀察出其底泥顆粒尺寸大小與泥樣 A 之分佈相同，顯示出顆粒大小並無均一性。泥樣 B 在放大 100 倍與電子束為 20.0 KV 下，EDS 分析元素種類及其分佈情形如圖 4.1.4 所示；也顯現出與泥樣 A 表面主要元素種類相同，以 C 與 Si 此兩元素為底泥顆粒表面主要元素種類。泥樣 B 的底泥中金屬氧化物重量百分比含量如表 4.1.10 所示，與泥樣 A 之金屬氧化物成份分析結果相似，以 C 之組成成分最多佔 55.8 %， SiO_2 次之成分佔 29.4 %，以 MnO_2 、 Na_2O 與 CaO 之組成含量為最少僅佔 1.0、0.4 與 0.3 %。

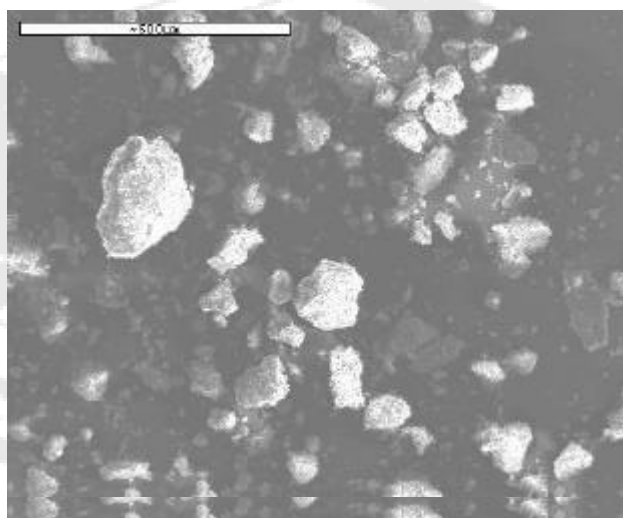


圖 4.1.3 泥樣 B 放大 100 倍率與電子束 20.0 KV 下底泥顆粒表面外觀

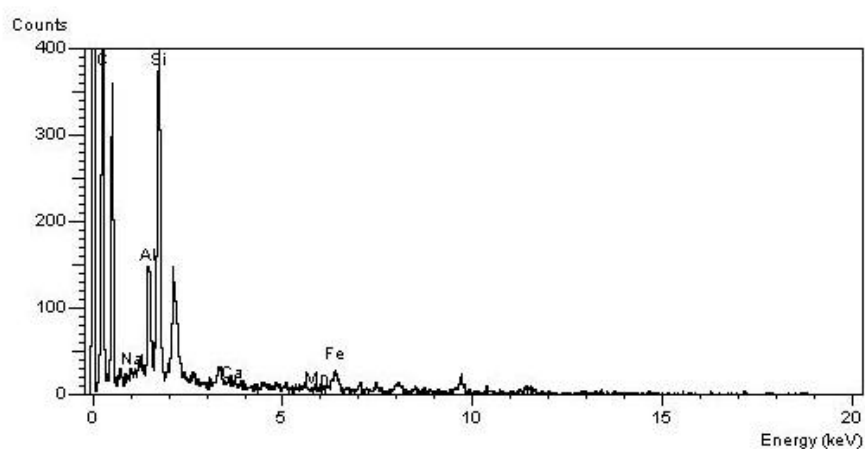
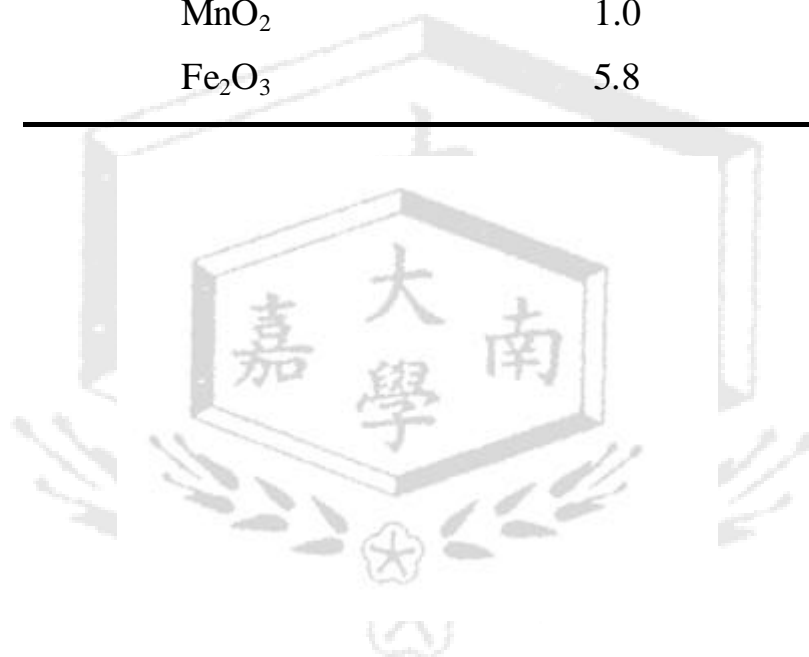


圖 4.1.4 泥樣 B 以 EDS 分析元素種類及其分佈情形($\times 100$ 與 20.0 Kv)

表 4.1.10 泥樣 B 中金屬氧化物之重量百分比

泥樣 B	%
C	55.8
Na ₂ O	0.4
Al ₂ O ₃	7.2
SiO ₂	29.4
CaO	0.3
MnO ₂	1.0
Fe ₂ O ₃	5.8



4.2 原生硫氧化菌馴養

本節將探討二仁溪底泥中原生硫氧化菌在混合培養下連續馴養 (subculturing) 之變化。表 4.2.1 為原生硫氧化菌連續馴養實驗控制條件之參數。

表 4.2.1 原生硫氧化菌馴養及生物淋溶試驗之控制條件參數

Run No.	Inoculum dosage (%, v/v)	Sulfur added (g S/L)	Total solids (g dry-wt/L)
1	No	5.16	23.4
2	2.0	5.16	23.4
3	2.0	5.16	23.4
4	2.0	5.16	23.4
W-1	2.0	5.16	26.0
W-2	2.0	5.16	No

4.2.1 馴化過程中底泥 pH 值之變化

生物淋溶程式中，造成底泥中重金屬溶出的主要原因為硫氧化菌之氧化作用。文獻中指出提高生物淋溶速率的所有參數中，細菌的馴化作用扮演著重要的角色。經馴化後的細菌可在高濃度的金屬離子濃度與低 pH 值下能更有效率的進行作用(Elzeky and Attia , 1995)。

Elzeky and Attia (1995) 曾指出在生物淋溶試驗初期，淋溶溶液 pH 值有上升之傾向是由於反應過程中硫氧化菌在有氧條件下先獲得電子並消耗質子所致。Janssen *et al.* (1995) 指出硫化物被細菌氧化形成硫粉時會釋出 OH⁻，導致 pH 值有上升之驅勢，接著若持續氧化形成硫酸鹽時，就會釋出質

子導致 pH 值下降。因此，馴化過程的效果可由底泥溶液 pH 值之變化來觀察判斷。

原生硫氧化菌的連續馴養過程共有四個試程，pH 值變化結果如圖 4.2.1 所示。在每個試程中，初期 pH 值皆有上升之趨勢，此結果與 Sreekrishnan *et al.* (1996) 研究結果相符。在試程 1 中第 0 天到第 2 天之間，底泥溶液 pH 值上升至 7.5；而在其他試程(2-4)中初期 pH 值上升持續時間則較長，大約為 5 天的時間，此差異有可能由於氧化作用後其鹼性物質或緩衝物質的釋出所致(Sreekrishnan *et al.*, 1996)。Elzeky and Attia (1995) 發現未經馴化的細菌在變成完全有效率前有一段時間的遲滯期，因此在馴化過程中初期主要進行直接機制，硫氧化菌在有氧條件下先獲得電子並消耗質子，將使溶液 pH 值上升。但經過 2 天的馴化後，細菌的活性開始增加，再藉助於間接機制，氧化元素硫形成硫酸，使得淋溶溶液的 pH 值也如預期中開始下降。在研究中也發現，此現象也發生在經 2 禮拜馴養後的細菌上，其 pH 值微幅地上升，主要因為適應其基質環境，只花費較短的遲滯期，也變得更有效率。

底泥溶液最終 pH 值及達到穩定 pH 值所需花費的時間為生物淋溶時兩個重要的因素。在較少的時間內達到較低的 pH 值是最理想的。雖然，試程 1 比其他試程(2-4)，以最少的時間達到穩定之 pH 值。但在其他試程中，因再次馴養(subculturing)而導致底泥溶液最終 pH 值明顯地較低(試程 2、3 約為 2.0；試程 4 約為 1.2；而試程 1 約為 2.5)。此結果可能由於原生硫氧化菌經過連續馴養程式後，導致於其生物活性較強。Blais *et al.* (1992b) 也指出重覆連續馴養程式直到 pH 值下降至 2.0 之速率達到最大限值時，即可假定硫氧化菌馴養完成。

Tyagi and Couillard (1989) 指出污泥中微量金屬的溶出主要取決於 pH 值與 ORP。因此，在本研究原生硫氧化菌馴養的第 4 試程中，底泥溶液最終 pH 值為 1.2，將有助於重金屬自底泥中溶出。

生物淋溶底泥中重金屬程式中以硫化桿菌屬(*Thiobacillus*)為主要微生物，但以二種不同嗜酸性質之硫氧化菌：排硫硫化桿菌(*T. thioparus*)及氧化硫硫化桿菌(*T. thiooxidans*)為主，排硫硫化桿菌在 pH 值 6.0 8.0 生長最好，氧化硫硫化桿菌在 pH 值 1.0 3.5 生長最好(黃氏, 1978)。由圖 4.2.1 中硫氧化菌馴化過程中 pH 之變化趨勢，可知馴化過程初期以排硫硫化桿菌 (*T. thioparus*)首先繁殖，其繁殖的結果使 pH 下降，接著嗜酸性(acidophilic)之氧化硫硫化桿菌(*T. thiooxidans*)開始繁殖，快速成長成為優勢種，使 pH 值下降至 1.0 3.5。Blais *et al.* (1993b) 也指出生物酸化作用通常分別兩階段：初始 pH 值由非嗜酸性(non-acidophilic)之硫化細菌降至 4.0，再接續由嗜酸性(acidophilic)之硫化細菌將 pH 值降至 2.0。

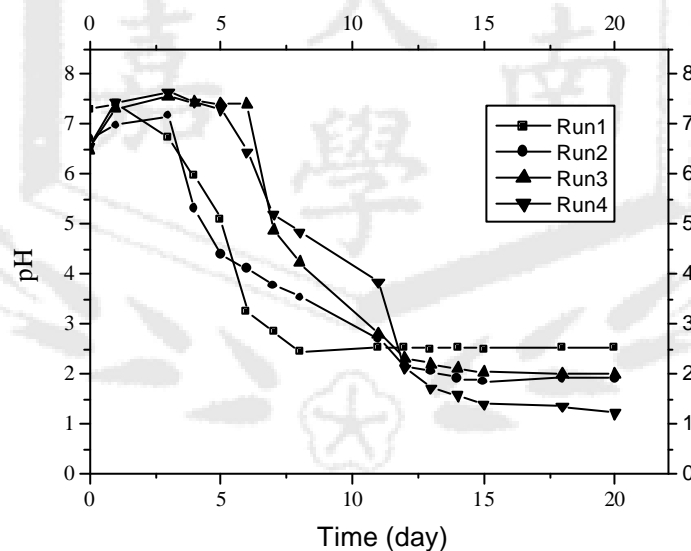


圖 4.2.1 硫氧化菌馴化過程中底泥 pH 值之變化

4.2.2 底泥的添加對生物淋溶試驗中 pH 值變化之影響

在有添加與沒有添加底泥的生物淋溶試驗中發現，沒有添加底泥的試程中 pH 值隨著時間的增加而逐漸下降；在淋溶後第 13 天前，沒有添加底泥的試程其 pH 值明顯地比有添加底泥的試程為低。而在有添加底泥的試程中，第 0 天至第 6 天之間，初期 pH 值有上升之趨勢(圖 4.2.2)。此結果顯示，

在有添加底泥的試程中，可能因為某些鹼性物質自底泥中釋出，或底泥之強大緩衝能力(Sreekrishnan *et al.*, 1996)，或是進行直接機制反應(Elzaky and Attia, 1995)，也可能因硫化物被細菌氧化形成硫粉時釋出 OH^- ，而導致底泥溶液 pH 值初期先小幅度的上升，接著因逐漸藉由間接機制釋出大量質子而使得 pH 值接續的下降。然而，在沒有添加底泥的試程中，因無底泥的添加(即無底泥之強大緩衝能力)，所以 pH 值初期並無先上升之現象，而是急促的下降，且比有添加底泥的試程中底泥溶液 pH 之下降率稍快。

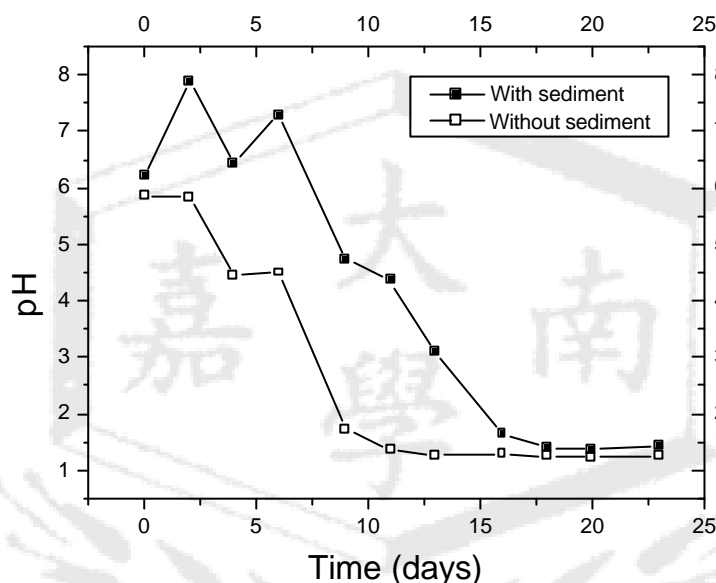


圖 4.2.2 底泥的添加對生物淋溶試驗中 pH 值變化之影響

4.2.3 底泥的添加對生物淋溶試驗中氧化還原電位變化之影響

有添加與沒有添加底泥的生物淋溶試驗中，ORP 在淋溶過程期間之變化如圖 4.2.3 所示。在淋溶過程中第 0 天至第 9 天之間，兩種試程之 ORP 的變化並無太大之差異；而在第 9 天後，兩種試程之 ORP 的差異明顯地拉大。在有添加底泥的試程中，ORP 逐漸地往上升至試程結束，其最大值約為 +450 mV；而沒有添加底泥的試程中之 ORP，則在第 9 天時達到最大值約 +280 mV，然後緩慢下降趨於穩定。此結果顯示有添加底泥的試程中，有比較多的還原性物質被氧化形成氧化態物質，成為電子接受者。

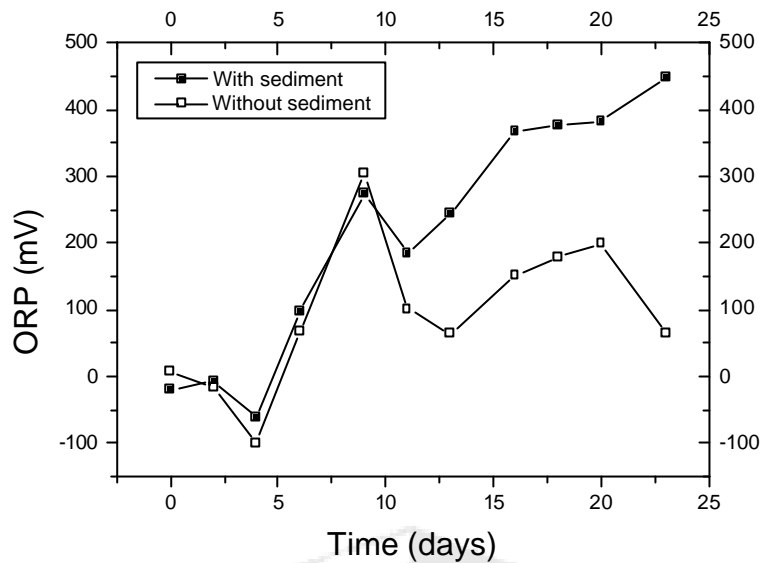


圖 4.2.3 底泥的添加對生物淋溶試驗中 ORP 變化之影響

4.2.4 底泥的添加對生物淋溶試驗中硫酸鹽變化之影響

有添加與沒有添加底泥的試程中硫酸鹽濃度之變化如圖 4.2.4 所示。圖 4.2.4 顯示，在淋溶過程初期約第 6 天前，有無添加底泥的試程之間，硫酸鹽濃度之變化並無顯著的差異。然而，在第 9 天至第 16 天間，無添加底泥的試程中硫酸鹽之形成量明顯地增多，並且在第 16 天時，達到最大值約 18,000 mg/L，並持續至試程結束(23 天)。然而，在有添加底泥的試程中，在第 9 天至第 16 天間，其增加量無太大之變化。然而，在第 16 天至 18 天時，急遽地由 6,000 mg/L 增加到 17,000 mg/L。此結果顯示，至淋溶結束時兩種試程的硫酸鹽形成量差不多。

有添加與沒有添加底泥的試程中 $d(pH)/d(p(\text{sulfates}))$ 比值之變化如圖 4.2.5 所示。有添加之試程，比值一開始就逐漸上升在第六天達到最高峰(約 5.5)，然後隨之逐漸下降至 2.0 左右。顯示出其整個試程為先進行”直接機制”，然後為”間接機制”。而沒有添加底泥的試程，則因 $d(pH)/d(p(\text{sulfates}))$ 比值之高峰值小，顯示其直接機制相當弱，主要為間接機制。

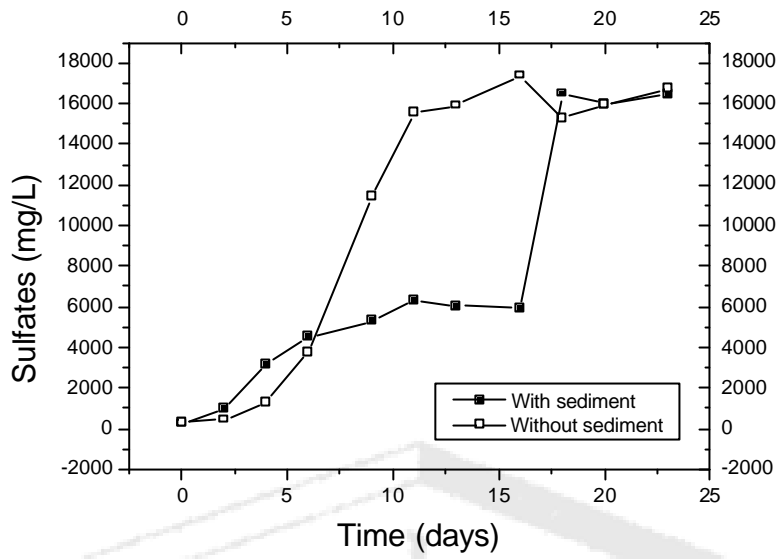


圖 4.2.4 底泥的添加對生物淋溶試驗中硫酸鹽含量變化之影響

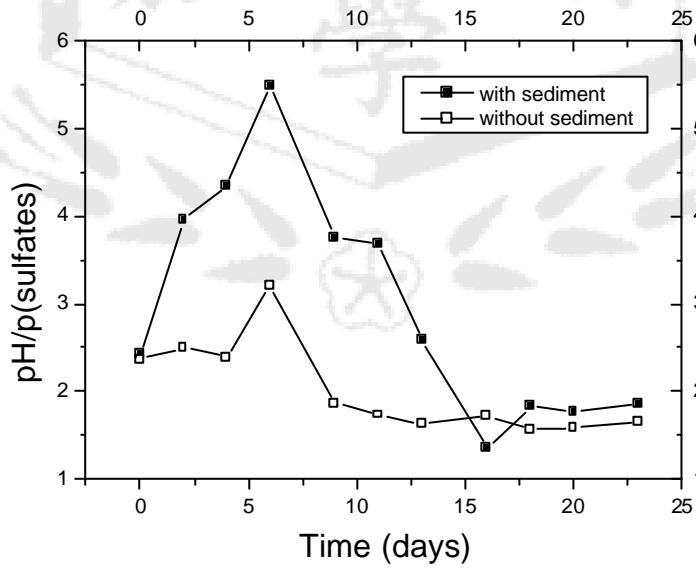


圖 4.2.5 有無添加底泥的生物淋溶試驗中 pH/p(sulfates)與時間之變化

4.3 基質和接種體的添加對硫氧化菌淋溶效果之影響

本節將探討在基質(還原態硫)和接種體的添加對以硫氧化菌自二仁溪底泥中將重金屬溶出之影響。表 4.3.1 為本節生物淋溶試驗中實驗控制條件之參數。

表 4.3.1 基質和接種體的添加之生物淋溶試驗中控制條件參數

Run No.	Total solids (g dry-wt/L)	Sulfur added (g S/L)	Inoculated	Inoculum dosage (% , v/v)
A	26.0	5.16	Yes	2.0
B	26.0	5.16	No	-
C	26.0	No	Yes	2.0
D	26.0	No	No	-

4.3.1 基質與接種體的添加對底泥 pH 值與硫酸鹽含量之影響

基質(硫)與接種體的添加的試驗中影響底泥溶液 pH 值之變化，能夠用來代表生物淋溶之效果。試程 A 到 D，如同在馴養試程(試程 1-4)中，顯現出初期 pH 值有上升之趨勢。如圖 4.3.1 所示，在硫與接種體皆有添加的試程(試程 A)中底泥溶液最終 pH 值為 1.4，比在其他試程中明顯地較低。在有接種體沒有添加硫的試程 C 中顯現出有較小且短暫的初期 pH 值上升現象以及在第 7 天後 pH 值降至約 3.0 左右並保持穩定至試程結束。在試程 D 中(沒有添加硫也沒有加入接種體)底泥溶液 pH 值的降低明顯地比試程 A 與 C 少，但比試程 B(有添加硫但沒有接種體)高。由此結果可得知，接種體對底泥溶液 pH 值降低之影響能力比硫的添加影響能力高。此外，也發現在沒有接種體的試程中，過量的硫可能妨礙底泥溶液 pH 值的降低。在生物淋溶程式中，可以 $-d(\text{pH})/dt$ 來評量淋溶過程中底泥溶液 pH 值的降低率，即為在淋

溶過程中，以初期 pH 值上升之最高 pH 值與最終 pH 值之差值除以兩數值期間之天數。其結果分別為：試程 A (0.49 d^{-1}) > 試程 C (0.22 d^{-1}) > 試程 D (0.17 d^{-1}) > 試程 B (0.04 d^{-1})。底泥溶液 pH 值的降低率次序與最終 pH 值之次序(由最小至最大)一致。

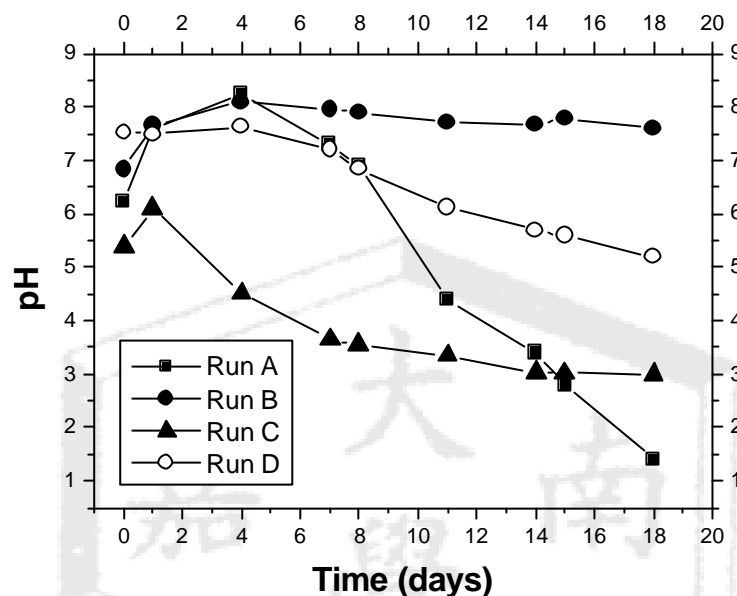


圖 4.3.1 基質和接種體的添加對底泥 pH 值變化之影響

硫酸鹽為硫氧化作用的產物，也是氧化作用效果之指標。試程 A 到 D 中硫酸鹽濃度之變化，如圖 4.3.2 所示。在試程 A 中，經過 4 天的遲滯後，硫酸鹽含量隨著時間增加而增加。然而，試程 B、C 與 D 在淋溶期間(18 天)硫酸鹽含量並無太大之變化。在反應中，硫酸鹽的產生伴隨著質子的釋放，因此以 $d[\text{H}^+]/d[\text{SO}_4^{2-}]$ 的方式可用來表示硫酸鹽含量和質子之間的變化關係。在試程 A 中可將硫酸鹽含量和質子含量之變化分為 3 個階段(4 到 8 天、8 到 15 天與 15 到 18 天)，分別計算每個階段之增加率。計算結果如下： $2.66 \times 10^{-6} \text{ M/M}$ (4 到 8 天)； 0.414 M/M (8 到 15 天)； 0.43 M/M (15 到 18 天)。結果顯示，在第 4 天到第 8 天期間硫酸鹽的產生量比質子的產生量高出很多。在第 8 天之後後續的兩個階段大約為 0.42 M/M 之比例，顯現出在後續

階段時質子的釋出率明顯地增加很多。此結果可以印證 Tyagi *et al.* (1993) 在生物淋溶程式中所提出之直接與間接機制之理論。在此理論中，生物淋溶程式初期階段為直接機制，重金屬之去除是由於微生物新陳代謝作用與硫酸鹽的伴隨釋出所致。在後期階段則藉由間接機制，重金屬之去除則是由於氧化硫代硫酸鹽產生硫酸和形成硫酸鹽的化學反應過程中大量伴隨而生的質子所致。

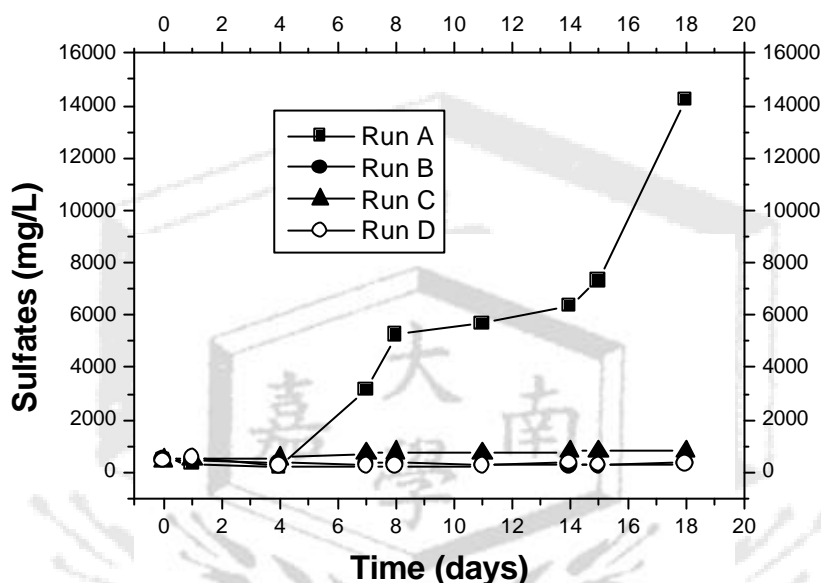


圖 4.3.2 基質和接種體的添加對底泥硫酸鹽含量變化之影響

4.3.2 基質與接種體的添加對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響

如表 4.3.2 所示，經生物淋溶後，在試程 A (有添加硫與接種體)中總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率明顯地比其他試程中為高。此現象應與底泥溶液最終 pH 值有關。在試程 A(最終 pH 值為 1.4)中，總可萃取的鋅、銅、鎳、鉻和鈷之溶出效率皆可達 90 % 以上，而總可萃取的鉛之溶出效率最低，僅為 68.0 %。在有接種體但沒有添加硫的試程 C(最終 pH 值為 3.0)中，總可萃取的鋅與銅之溶出效率大於 90 %，其溶出效率次序分別為銅、鋅>鎳>鈷>鉛>鉻。在試程 D (沒有添加硫也沒接種體；最終 pH 值為 5.2)中，鋅與鎳之

溶出效率僅大於 50 %，銅、鉛、鈷與鉻的溶出效率還更低，只介於 30 40 %之間。在試程 B (有添加硫但沒接種體；最終 pH 值為 7.6)中，銅、鉛與鉻的溶出效率大於 50 %。然而，鎳、鋅與鈷的溶出效率則分別為 27.0 %、33.0 %與 42.1 %。在較高的最終 pH 值下(試程 B 及 D)，總可萃取重金屬的溶出可藉由生物淋溶程式中之直接機制來發生。而在較低的最終 pH 值下(試程 A 及 C)則可能由於生物淋溶程式中之間接機制來發生。鉛雖然溶出效率並不高，但有時在某些條件下比其他重金屬之溶出率還大。在試程 B 中，總可萃取的鉛溶出效率比鎳、鋅、鉻與鈷之溶出率高。而在試程 D 中，鉛則較銅、鈷與鉻容易自底泥中被溶出。此結果可看出，在較高的 pH 值下，鉛較其他重金屬容易以生物淋溶法自底泥中被溶出。

表 4.3.2 基質與接種體的添加對重金屬總可萃取量在生物淋溶前後變化之影響

Status	Run No.	Final pH	TEHMs					
			Ni	Zn	Cu	Pb	Cr	Co
raw sediments		7.3	198.7	1241.5	1087.9	373.6	336.8	5.7
sediments after bio-leaching	A	1.4	7.7 (96.1 %) ^a	25.2 (98.0 %)	40.8 (96.2 %)	119.6 (68.0 %)	26.1 (92.3 %)	0.4 (93.0 %)
	B	7.6	145.0 (27.0 %)	832.4 (33.0 %)	358.2 (67.1 %)	161.4 (56.8 %)	154.5 (54.1 %)	3.3 (42.1 %)
	C	3.0	32.6 (83.6 %)	113.3 (90.9 %)	80.5 (92.6 %)	130.9 (65.0 %)	213.5 (36.6 %)	1.4 (75.4 %)
	D	5.2	92.0 (53.7 %)	425.6 (65.7 %)	664.5 (38.9 %)	224.7 (39.9 %)	228.3 (32.2 %)	3.6 (36.8 %)

^a: 淋溶後之溶出量佔原底泥中 TEHM 之比例

4.3.3 基質與接種體的添加對生物淋溶後重金屬鍵結型態變化之影響

試程 A 至 D 中各種重金屬鍵結型態之變化，如圖 4.3.3 所示。在沒有接種體的試程 B 與試程 D(最終 pH 值為 7.6 及 5.2)中，鋅、鉛與鈷之鍵結型態在淋溶前後的差異比鎳、銅與鉻更為明顯。鋅在淋溶後與錳氧化物及碳酸鹽鍵結百分比明顯地變高，而與鐵氧化物及有機物鍵結百分比則變低。鋅在淋溶後，與碳酸鹽鍵結百分比在有添加硫的試程 B 中比在沒有添加硫的試程 D 中為高。但與鐵氧化物及有機物鍵結百分比則是有添加硫的試程 B 中比在沒有添加硫的試程 D 中為少。鉛在試程 B 與 D 中，與碳酸鹽鍵結百分比變少，但與鐵氧化物鍵結百分比則變多。同樣地，在試程 B 與 D 中，鈷與錳氧化物及鐵氧化物之鍵結百分比則變多。

鉻在六種重金屬中各鍵結型態於淋溶前後之變化為較不明顯之重金屬(如圖 4.3.3 所示)。在沒有添加硫基質的兩個試程(C 及 D)中，銅、鉛、鋅與錳氧化物鍵結百分比在淋溶後增加，但與有機物鍵結百分比則減少。鎳及鋅與碳酸鹽鍵結及錳氧化物鍵結百分比在沒有接種體的試程 C 比在有接種體的試程 D 中，淋溶後變少了；但與鐵氧化物鍵結百分比則變多。然而，與鉛的鍵結型態之變化則完全相反。鉛在試程 C 中淋溶後，與碳酸鹽及錳氧化物鍵結百分比比在有接種體的試程 D 高。而在試程 D，其與鐵氧化物鍵結百分比則比在沒有接種體的試程 C 為多。

在試程 A 與 B 中，生物淋溶前後鍵結型態百分比之差異有顯著性地變化(如圖 4.3.3 所示)。在有添加硫與接種體的試程(試程 A)中，生物淋溶後，鉛與碳酸鹽鍵結及錳氧化物鍵結百分比比原始底泥及只添加硫的試程(試程 B)之鍵結百分比為高。可是，鉛與鐵氧化物及有機物鍵結的百分比卻比其在原始底泥及只添加硫的試程(試程 B)為少。鋅在試程 A 與 B 中，與碳酸鹽鍵結及錳氧化物鍵結百分比在淋溶後明顯地增加。但與鐵氧化物及有機物鍵結的百分比則明顯地減少。在試程 A 中，與碳酸鹽鍵結及錳氧化物鍵

結百分比比試程 B 中較低，但與鐵氧化物及有機物鍵結的百分比則為相反，在試程 A 中則較高。

底泥以生物淋溶來釋出鉛一直是被討論的重要課題，乃緣自於其比較低的釋出效率。鉛在試程 A 淋溶後，主要以與碳酸鹽、錳氧化物鍵結態及可交換態為主。但在試程 B 中，則主要與鐵氧化物及有機物鍵結。在試程 A 後，殘餘的鉛較傾向與可溶出之鍵結位置結合，顯示其經淋溶後將更易釋出之特性。雖然經試程 A 後，總可萃取性的鉛之溶出效率仍低，可是可溶出相之殘餘鉛卻已經比可還原相及可氧化相的鉛高了(圖 4.3.4)。若把可溶出相之殘餘鉛和已釋出的鉛加起來，就有約 85% 的鉛是屬於易溶出的，已經很接近其他金屬之溶出效率。鈷的情形則與鉛相似。圖 4.3.4 也可看出銅與鋅淋溶後之可溶出相百分比較原泥樣還高。然而，鉻則顯示出淋溶前後其可溶出相之百分比並沒有太大的差異。

比較上述之結果與討論，可以清楚發現重金屬在底泥中之鍵結分佈主要係與重金屬之種類、底泥 pH 值及底泥溶液中之硫酸鹽含量有很大之相關性。淋溶過程中，基質硫以及接種微生物的添加等控制條件會改變底泥溶液 pH 值及硫酸鹽含量，也因而改變了底泥重金屬之生物淋溶效率。

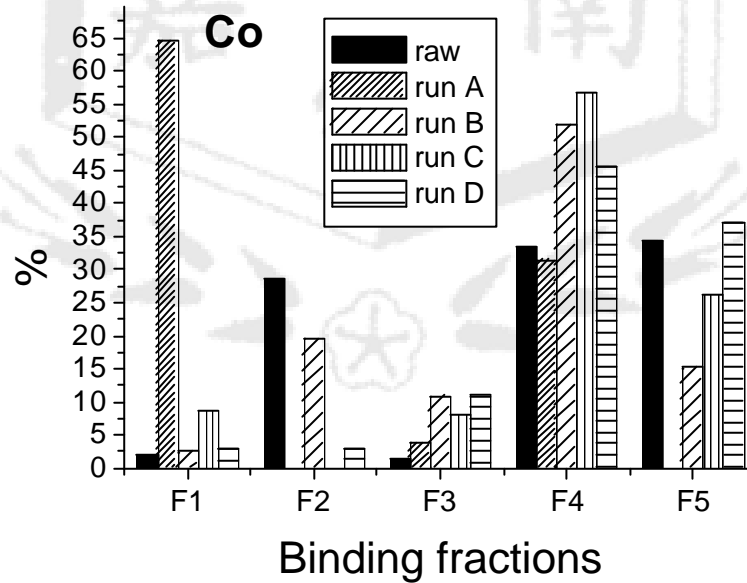
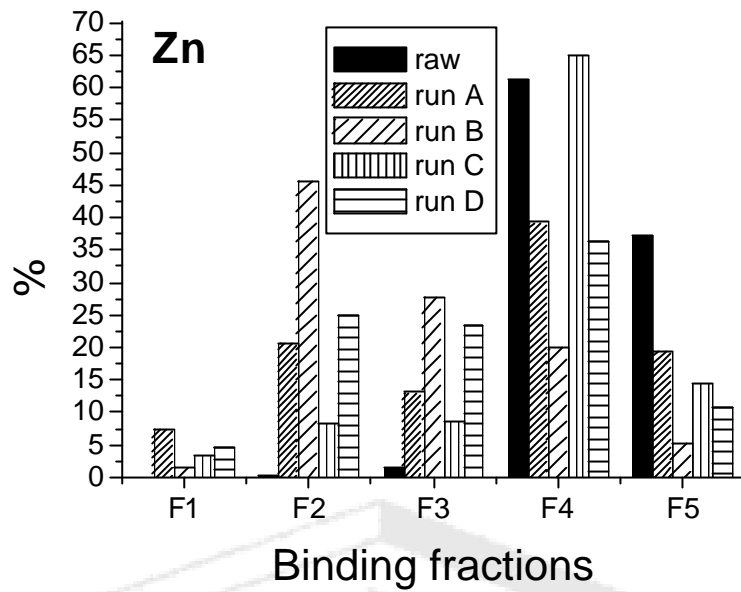
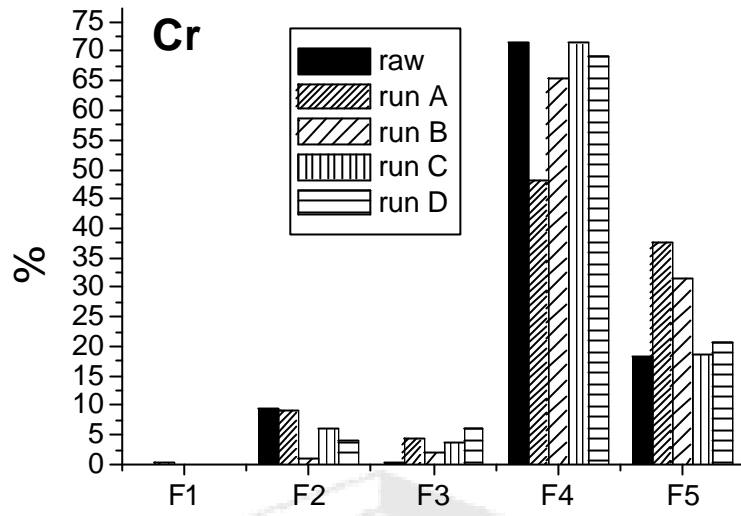
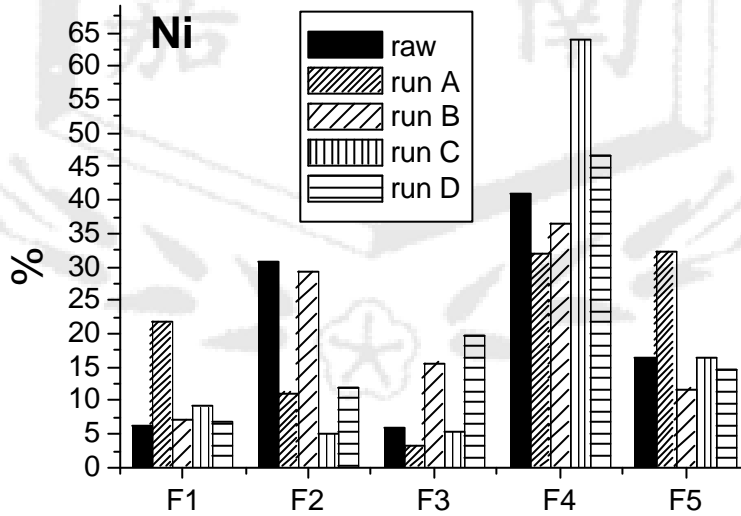


圖 4.3.3 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響

(試程 A：有添加硫及有接種體；試程 B：只添加硫；試程 C：只有接種體；試程 D：沒有添加硫也沒接種體) (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)



Binding fractions



Binding fractions

圖 4.3.3 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響(續)

(試程 A：有添加硫及有接種體；試程 B：只添加硫；試程 C：只有接種體；試程 D：沒有添加硫也沒接種體) (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

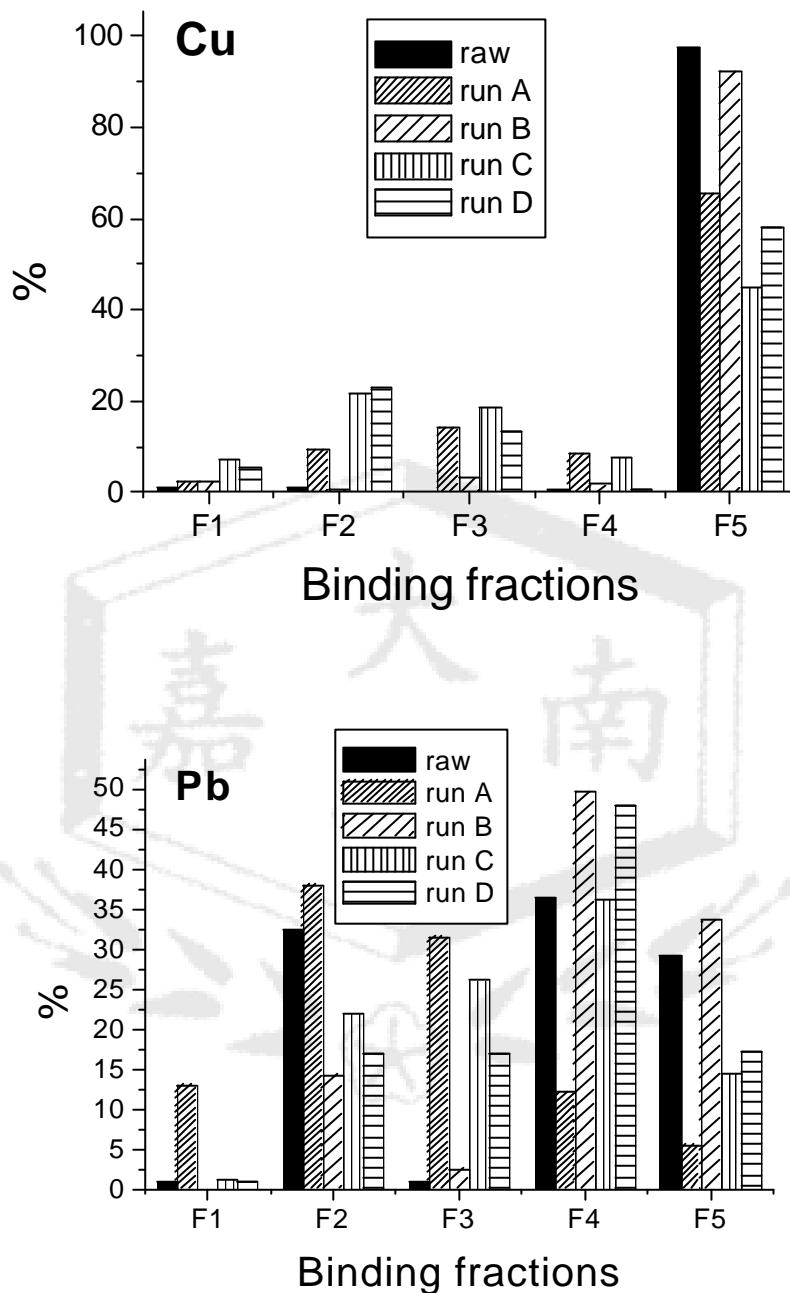


圖 4.3.3 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響(續)

(試程 A：有添加硫及有接種體；試程 B：只添加硫；試程 C：只有接種體；試程 D：沒有添加硫也沒接種體) (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

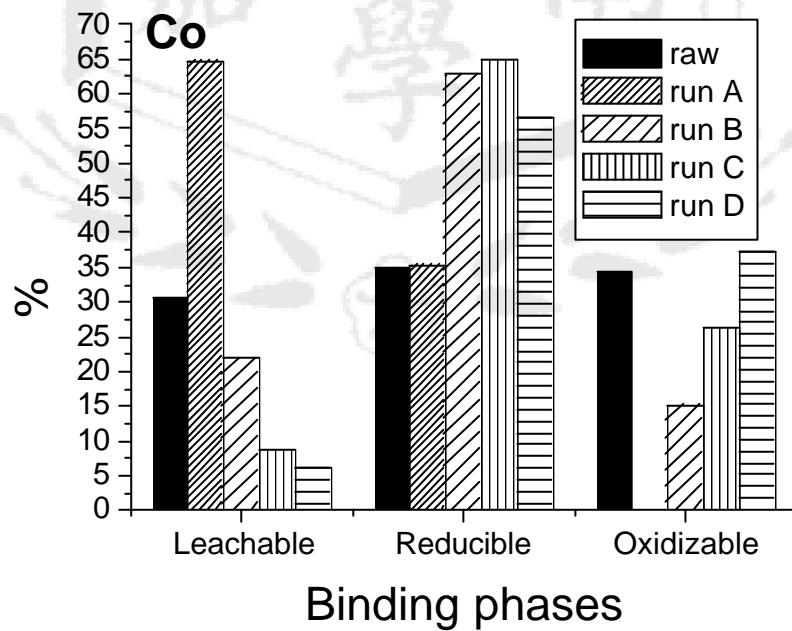
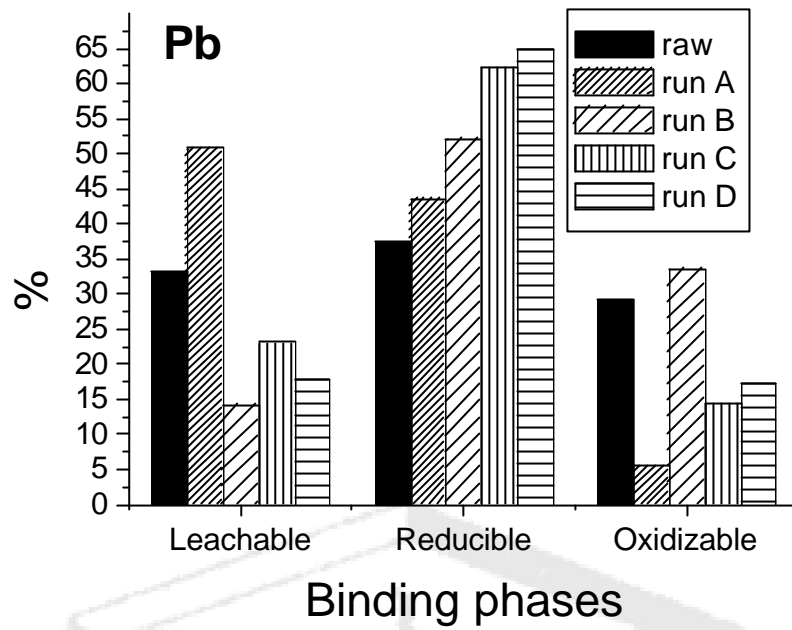


圖 4.3.4 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響

(試程 A：有添加硫及有接種體；試程 B：只添加硫；試程 C：只有接種體；試程 D：沒有添加硫也沒接種體)

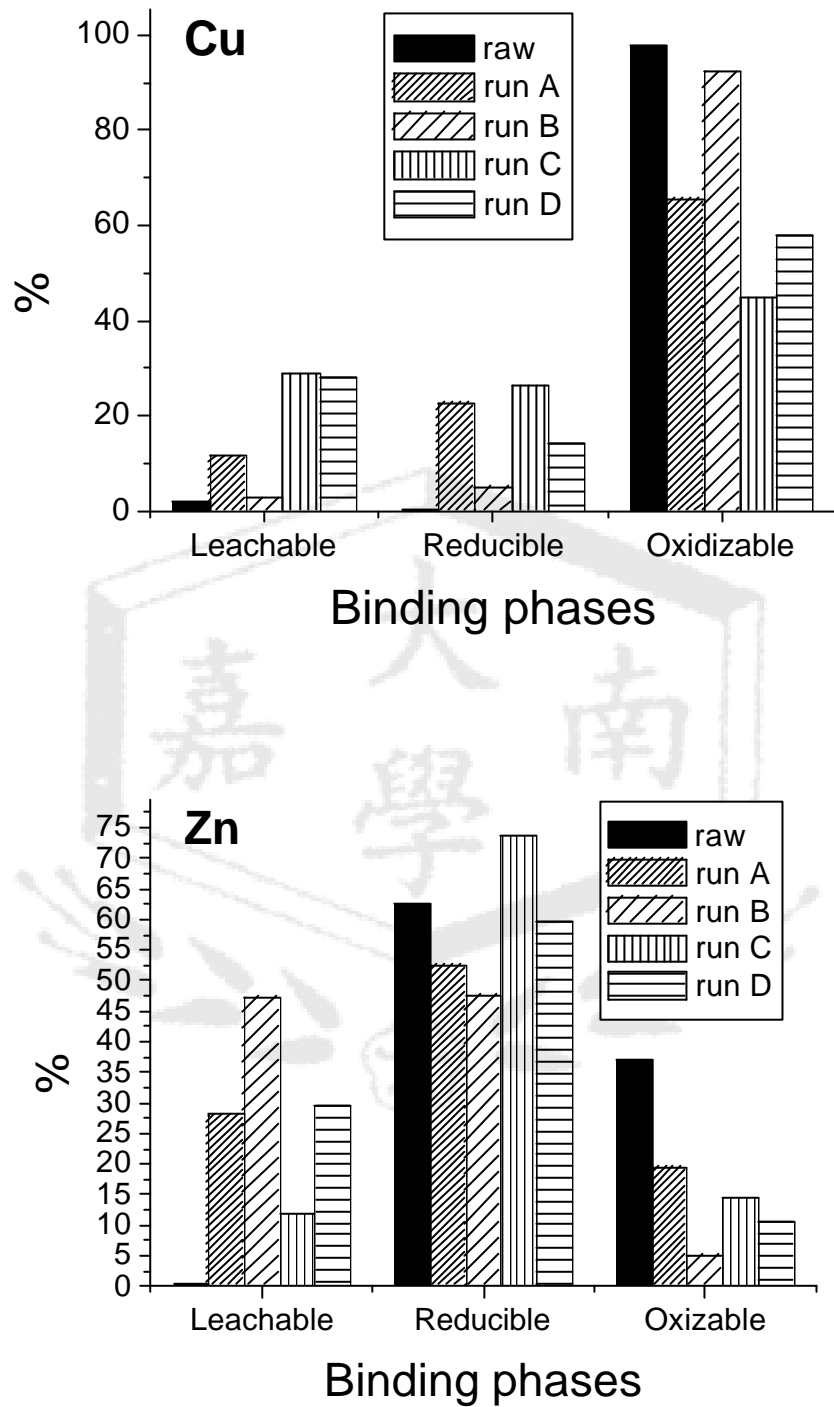


圖 4.3.4 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響(續)
 (試程 A：有添加硫及有接種體；試程 B：只添加硫；試程 C：只有接種體；試程 D：沒有添加硫也沒接種體)

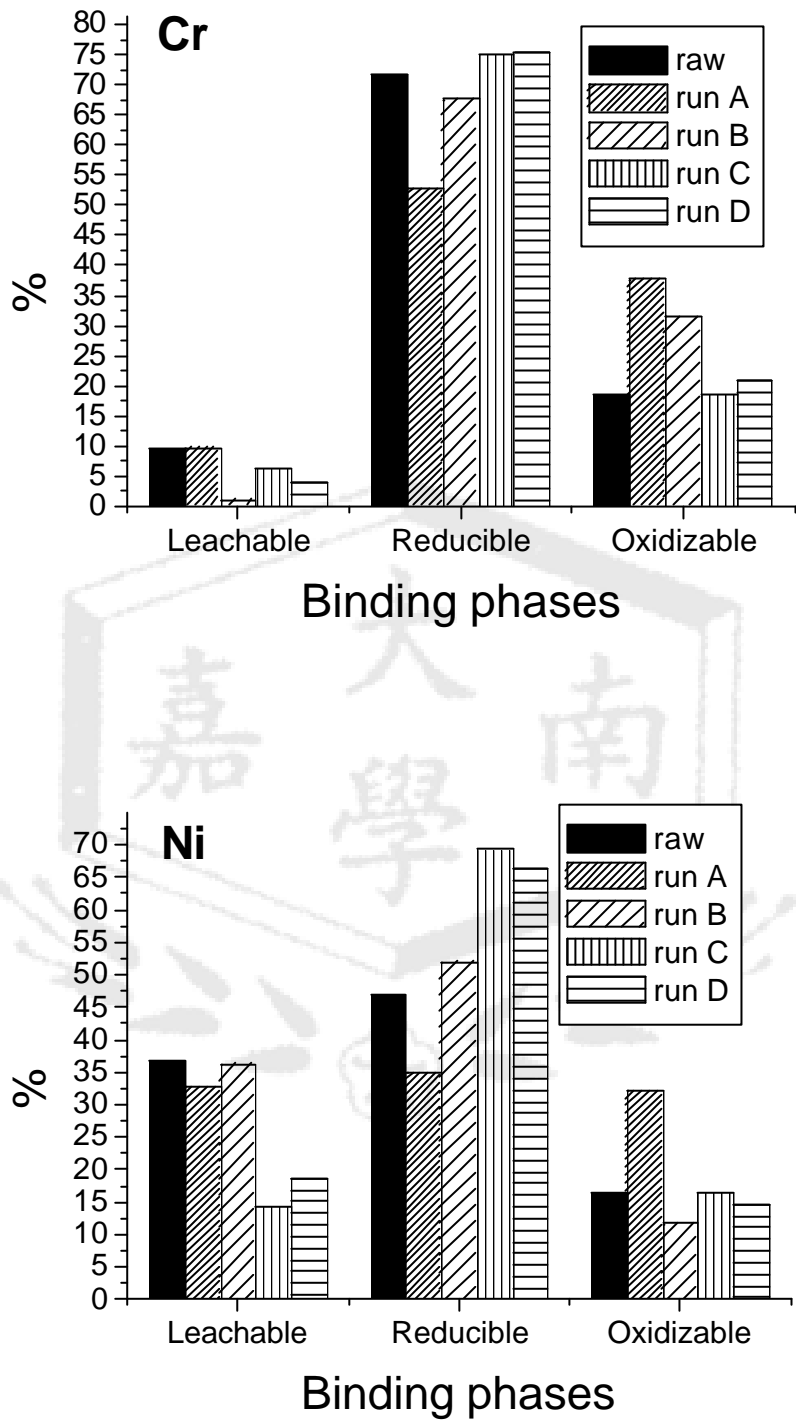


圖 4.3.4 基質與接種體的添加對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響(續)
 (試程 A：有添加硫及有接種體；試程 B：只添加硫；試程 C：只有接種體；試程 D：沒有添加硫也沒接種體)

4.4 接種百分比對硫氧化菌淋溶效果之影響

本節將探討不同接種百分比對重金屬以硫氧化菌自二仁溪底泥中溶出之影響。表 4.4.1 為本節生物淋溶試驗中實驗控制條件之參數。

表 4.4.1 不同接種百分比之生物淋溶試驗中控制條件參數

Run No.	Total Solids (g dry-wt/L)	Sulfur added (g S/L)	Inoculum dosage (%, v/v)
I-1	26.0	5.16	0.0
I-2	26.0	5.16	1.0
I-3	26.0	5.16	2.0
I-4	26.0	5.16	4.0
I-5	26.0	5.16	8.0

4.4.1 接種百分比對底泥 pH 值變化之影響

不同接種百分比對底泥溶液 pH 值降低之影響如圖 4.4.1 所示。研究結果發現，接種百分比為 1.0、2.0 及 4.0 % 的生物淋溶試驗中，對底泥溶液 pH 值之降低效果相差不多，並沒有明顯的差異。但是，當接種百分比增加到 8.0 % 時，起始 pH 值已降至 4.7 左右，與其他試程中起始 pH 值之差距明顯地增大。在淋溶後第 6 天時，底泥溶液 pH 值即降至 2.0 左右。於第 9 天時，pH 值則下降至 pH 值 1.4 左右，一直穩定到試程結束。在接種百分比為 1.0、2.0 及 4.0 % 的試程中，初期 pH 值也均有上升之趨勢。然而，在 8.0 % 的接種百分比試程中，因接種液能提供部份之酸度，使得起始 pH 值已先降至 4.7 左右。所以在淋溶過程中，底泥溶液 pH 值並沒有初期上升之現象並且在較短的時間內(淋溶後第 9 天時)即可達到較低且穩定之 pH 值。而不同接

種百分比(1.0、2.0、4.0 及 8.0 %)的生物淋溶試驗中，在試程結束後(第 26 天)，最終 pH 值均可降至 1.4 左右。此結果顯示，高接種百分比能使 pH 值較快下降，但最終穩定 pH 值仍然與較低之接種百分比之最終穩定 pH 值相同。

在生物淋溶程式中，能以直接和間接機制之理論來解釋底泥溶液 pH 值在淋溶過程中的變化(Tyagi *et al.*, 1993)。生物淋溶初期階段主要因微生物新陳代謝作用和底泥溶液中硫酸鹽伴隨的釋出(直接機制)。在生物淋溶後期階段，則是由於硫氧化菌氧化硫化物形成硫酸和形成硫酸鹽的過程中伴隨著質子的釋出(間接機制)。然而，在沒有接種體的生物淋溶試驗中，可明顯看出底泥溶液沒有獲得因硫氧化菌(接種體)氧化硫化物形成硫酸鹽的過程中所伴隨釋出之質子(間接機制)來使 pH 值下降，卻又受到底泥之強大緩衝能力或鹼性物質自底泥中釋出之影響(Sreekrishnan *et al.* 1996)，或是進行直接機制反應時(Elzeky and Attia, 1995)，也可能因硫化物被細菌氧化形成硫粉時釋出 OH^- ，使得底泥溶液 pH 值沒有後續的下降，反而呈現微幅上升。

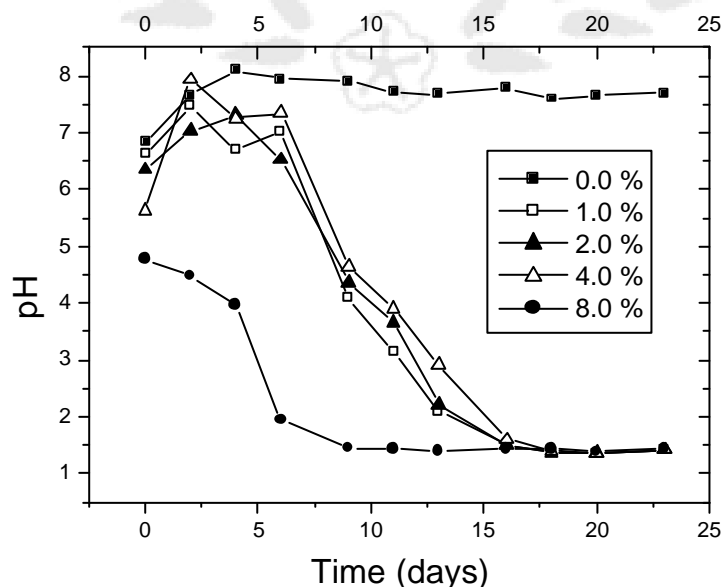


圖 4.4.1 不同的接種百分比對底泥 pH 值變化之影響

4.4.2 接種百分比對底泥氧化還原電位變化之影響

在不同接種百分比的生物淋溶試驗中，接種百分比的變化對底泥溶液中氧化還原電位(ORP)之影響，如圖 4.4.2 所示。結果發現，底泥溶液氧化還原電位在有接種(1.0、2.0、4.0 及 8.0 %)的試程中比沒有接種的試程中為高。在接種百分比為 1.0、2.0、4.0 %的試程中，底泥溶液中 ORP 之變化皆相似。接種百分比為 8.0 %的試程中，底泥溶液 ORP 在第 4 天後比其他試程微幅較高。第 11 天時即達到穩定值約+450 mv，並一直持續至試程結束無太大之變化。在有接種(1.0、2.0、4.0 及 8.0 %)的試程中，於試程結束時(23 天)底泥溶液之 ORP 皆相似約達+450 mv 左右。此結果顯示，當接種百分比的增加與底泥溶液中 ORP 之變化並無明顯之相關性。然而，在無接種的試程中，缺乏硫氧化菌(接種體)之生物氧化作用，僅利用因攪動而溶入的氧氣之氧化作用，使得溶液中電子接受者(氧化態物質)較少。因此，底泥溶液中 ORP 之變化僅呈現小幅度之上升趨勢並無明顯之差異。

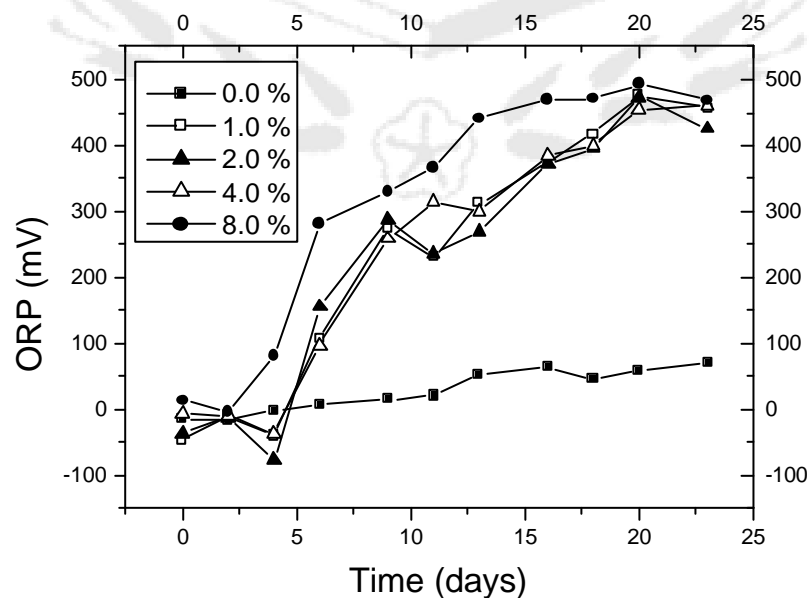


圖 4.4.2 不同的接種百分比對底泥氧化還原電位變化之影響

4.4.3 接種百分比對底泥硫酸鹽含量變化之影響

不同接種百分比對底泥溶液中硫酸鹽濃度變化之影響如圖 4.4.3 所示。在有接種(1.0、2.0、4.0 及 8.0 %)的生物淋溶試驗中硫酸鹽含量比在沒有接種(0 %)的生物淋溶試驗中明顯地高出許多。在接種百分比為 1.0、2.0 及 4.0 % 的試程中，淋溶過程中底泥溶液中硫酸鹽含量之變化相差不多，並無太大之差異。然而，接種百分比為 8.0 % 的試程中，在淋溶後第 9 天時，硫酸鹽含量達到最大值約 19,000 mg/L，且明顯地比其他試程中為高。此外，在沒有接種的生物淋溶試驗中，則硫酸鹽含量在淋溶過程期間均相當低，而且沒有太大之變化。

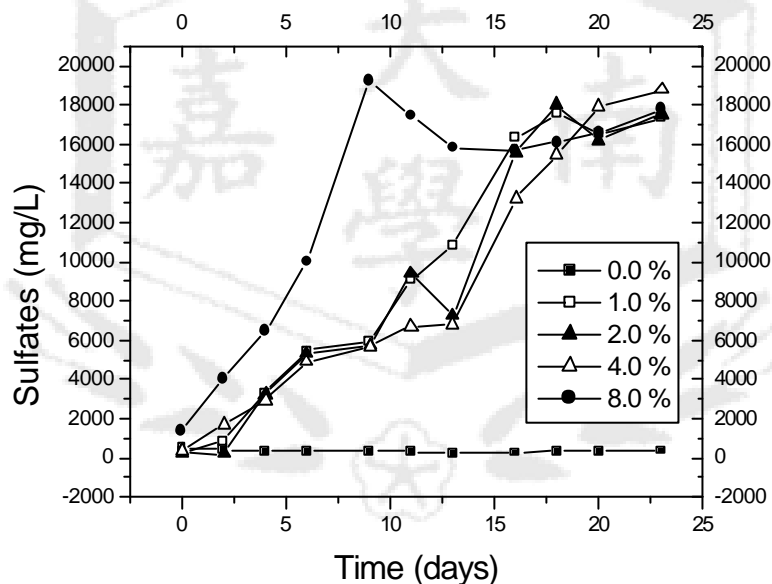


圖 4.4.3 不同的接種百分比對底泥硫酸鹽含量變化之影響

在生物淋溶程式中，硫氧化菌氧化硫代硫酸鈉形成硫酸鹽的過程中伴隨著質子的釋出，因此可以計算 $d(\text{pH})/d(\text{p}(\text{sulfates}))$ 之數值來代表質子釋出量與硫酸鹽形成量之間的相關性。 $d(\text{pH})/d(\text{p}(\text{sulfates}))$ 愈大代表硫酸鹽形成量比質子釋出量愈大， $d(\text{pH})/d(\text{p}(\text{sulfates}))$ 愈小代表硫酸鹽形成量比質子釋出量愈小。如圖 4.6.4 所示，接種百分比為 1.0、2.0 及 4.0 % 的試程中，其

pH/p(sulfates)比值從一開始便持續上升，直到第六天時達最大值。此結果顯示，硫酸鹽從一開始便陸續產生，p(sulfates)值逐漸下降。但質子的釋出緩慢，再加上底泥中鹼性物質釋出，導致 pH 值上升，使得 pH 與 p(sulfates)之比值逐漸升高。此現象正符合前述之”直接機制”。但是，第六天之後，pH/p(sulfates)比值便逐漸下降，顯示質子釋出的速度已比硫酸鹽形成速度快，此現象也符合前述之”間接機制”。而接種百分比為 8.0 % 之試程，pH/p(sulfates)比值上升之幅度較小及上升之停留時間也較短，顯示其直接機制之強度較小，間接機制特別明顯。至於沒有植種之試程，pH/p(sulfates)比值整個試程中多沒有什麼變化，再對照圖 4.4.1 及 4.4.3，顯示整個試程中質子釋出量與硫酸鹽形成量均很少，直接機制及間接機制均不明顯。

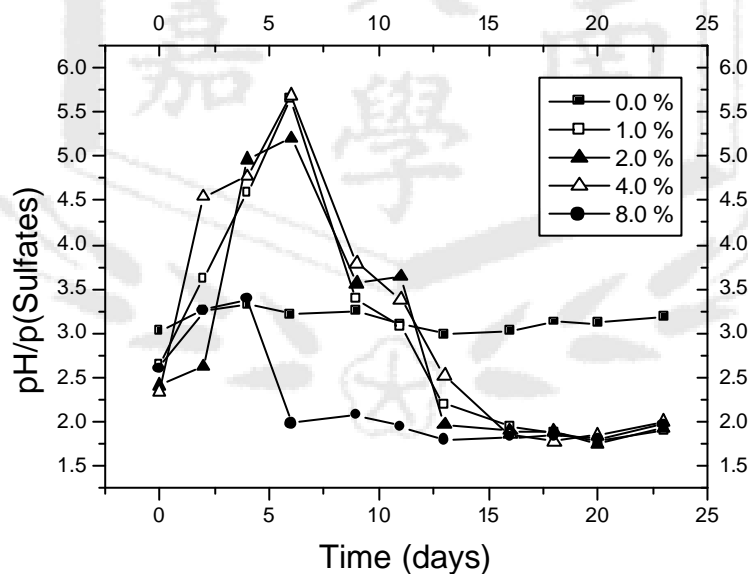


圖 4.4.4 不同接種百分比的生物淋溶試驗中 $d(\text{pH})/d(\text{p}(\text{sulfates}))$ 之變化

4.4.4 接種百分比對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響

經生物淋溶後，在不同的接種百分比試程中，總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻之溶出效率並無明顯地差異(如表 4.4.2 所示)。此結果可能由於在生物淋溶試驗後，底泥溶液最終 pH 值皆為 1.4 左右所致(如圖 4.4.1 所示)。除了

接種百分比為 1.0 % 的試程，鈷在不同接種百分比(2.0、4.0 及 8.0 %)的試程中，其溶出率皆在 80 % 以上。然而，鉛在不同接種百分比試程中的溶出效率則有較為顯著的差異。除了在 2.0 % 的接種百分比試程中，鉛的溶出率達 67.5 % 之外，其他試程中鉛的溶出效率則皆僅為 46.0 % 左右，為所有重金屬中溶出效率最低之金屬。

表 4.4.2 之結果顯示，總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻在相同的接種百分比試程中之溶出效率明顯地比總可萃取的鉛和鈷之溶出率為高。在不同的接種百分比試程中，總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻之溶出效率最高，皆可達到 90 % 以上；鈷之溶出率次之，約為 80 % 左右；鉛的溶出率最低，只介於 65 % 45 % 之間。TEHM 的平均溶出效率之次序為鋅、銅、鎳 > 鉻 > 鈷 > 鉛。

表 4.4.2 不同的接種百分比下，生物淋溶前後重金屬總可萃取量之變化

Status	TEHMs					
	Ni	Zn	Co	Cu	Pb	Cr
	(mg/kg)					
raw sediments	198.7	1241.5	5.7	1087.9	373.6	336.8
after bioleaching						
2.5 mL/0.25 L	7.2	30.5	1.2	35.5	200.1	27.4
(1.0 %)	(96.4 %) ^a	(97.5 %)	(78.9 %)	(96.7 %)	(46.4 %)	(91.9 %)
5.0 mL/0.25 L	6.1	26.2	0.8	28.5	121.4	19.9
(2.0 %)	(96.9 %)	(97.9 %)	(86.0 %)	(97.4 %)	(67.5 %)	(94.1 %)
10.0 mL/0.25 L	6.2	30.4	0.7	36.3	201.9	26.5
(4.0 %)	(96.9 %)	(97.5 %)	(87.7 %)	(96.7 %)	(46.0 %)	(92.1 %)
20.0 mL/0.25 L	6.2	31.3	0.9	29.9	203.6	27.8
(8.0 %)	(96.9 %)	(97.5 %)	(84.2 %)	(97.3 %)	(45.5 %)	(91.7 %)

^a: 淋溶後之溶出量佔原底泥中 TEHM 之比例

4.4.5 接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響

在不同的接種百分比生物淋溶試驗中，除了鈷與鎳以外，鉻、鋅、銅和鉛鍵結型態之分佈在淋溶前後較有一致性的分佈變化(圖 4.4.5)。鉻在淋溶後，雖然與鐵氧化物鍵結百分比減少，但與有機物及錳氧化物鍵結的百分比卻增加。而鉻於淋溶前後，則都主要與鐵氧化物及有機物鍵結。於淋溶前，鋅在不同的接種百分比試程中主要與鐵氧化物及有機物鍵結，淋溶後，與可交換態、碳酸鹽及錳氧化物鍵結態之鍵結百分比則明顯地增加。銅在淋溶前後，鍵結型態分佈之變化與鋅之變化相似。與有機物鍵結百分比於淋溶前後由 98 % 減少至 40 %，但與碳酸鹽及錳氧化物鍵之鍵結百分比則分別由 1.1 % 及 0.0 % 增加為 15 % 及 30 % 左右。鉛在淋溶前，主要與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物鍵結；但於淋溶後，則主要與碳酸鹽及錳氧化物鍵結態。鉛與鐵氧化物及有機物鍵結百分比在淋溶後有顯著性地減少，其鍵結百分比在淋溶前後之差距分別為 28 % 及 25 %，而與錳氧化物鍵結百分比在淋溶後則明顯地增加約 37 %。

在各種接種百分比試程中，鈷為六種重金屬中於淋溶前後鍵結型態分佈變化較無一致性之重金屬。當接種百分比為 1.0 % 時，鈷在淋溶前後，各鍵結型態鍵結百分比並無太大之差異，皆主要與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物鍵結。在接種百分比為 2.0 與 8.0 % 的試程中，與有機物鍵結百分比由 34 % 減少至 0 %，而與可交換態之鍵結百分比則由 3 % 增加至 25 % (接種百分比為 2.0 % 時)；與錳氧化物鍵結態百分比則由 2 % 增加至 22 % (接種百分比為 8.0 % 時)。在接種百分比為 4.0 % 的試程中，在淋溶後與碳酸鹽及有機物鍵結百分比減少，而與錳氧化物及鐵氧化物鍵結百分比則明顯地增加。在接種百分比為 2.0 % 的試程中，在淋溶後，主要與可交換態、碳酸鹽及鐵氧化物鍵結。而在接種百分比為 4.0 與 8.0 % 的試程中，在淋溶後主要與碳酸鹽及鐵氧化物鍵結。

鎳在淋溶前，主要與鐵氧化物、碳酸鹽及有機物鍵結；而在淋溶後，則主要與可交換態、碳酸鹽及鐵氧化物鍵結。在淋溶前後，與可交換態之鍵結百分比明顯地增多；而與鐵氧化物鍵結百分比則明顯地減少。鎳與有機物鍵結之鍵結百分比在接種百分比為 1.0 與 4.0 % 的試程中，在淋溶後，明顯地減少約 10 % 左右。然而，鎳與碳酸鹽鍵結之鍵結百分比則在接種百分比為 2.0 與 8.0 % 的試程中明顯地減少約 10 % 左右。

在不同的接種百分比生物淋溶試驗中，重金屬之殘餘鍵結相之分佈如圖 4.4.6 所示。鉻淋溶後之可還原相百分比比較原泥樣低，而可氧化相之百分比則比原泥樣還高。銅淋溶後殘餘鍵結相之分佈情形與鉛相同；可氧化相之百分比明顯地較原泥樣低。然而，與可溶出相及可還原相之百分比則為比原泥樣高。鎳與鋅淋溶後可還原相與可氧化相百分比減少，與可溶出相之百分比為增加。尤其，鋅淋溶後，可溶出相百分比比較原泥樣高出許多。研究結果顯示，殘餘在底泥中的銅、鎳與鋅再溶出之傾向相當高。鈷在接種百分比為 2.0 與 4.0 % 的試程中淋溶後，可氧化相百分比減少，而可溶出相之百分比為增加。然而，在接種百分比為 4.0 與 8.0 % 的試程中淋溶後，可還原相之百分比則比原泥樣還高。

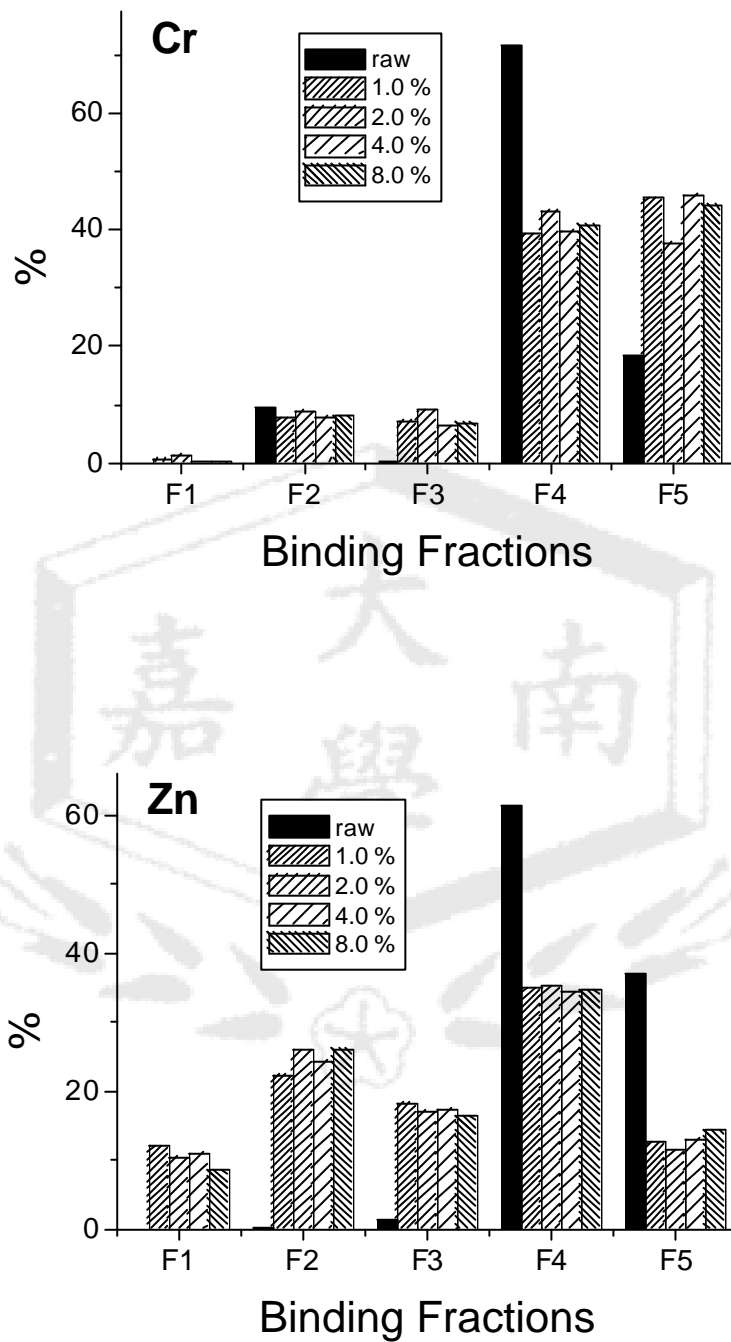


圖 4.4.5 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響

(F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；
F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

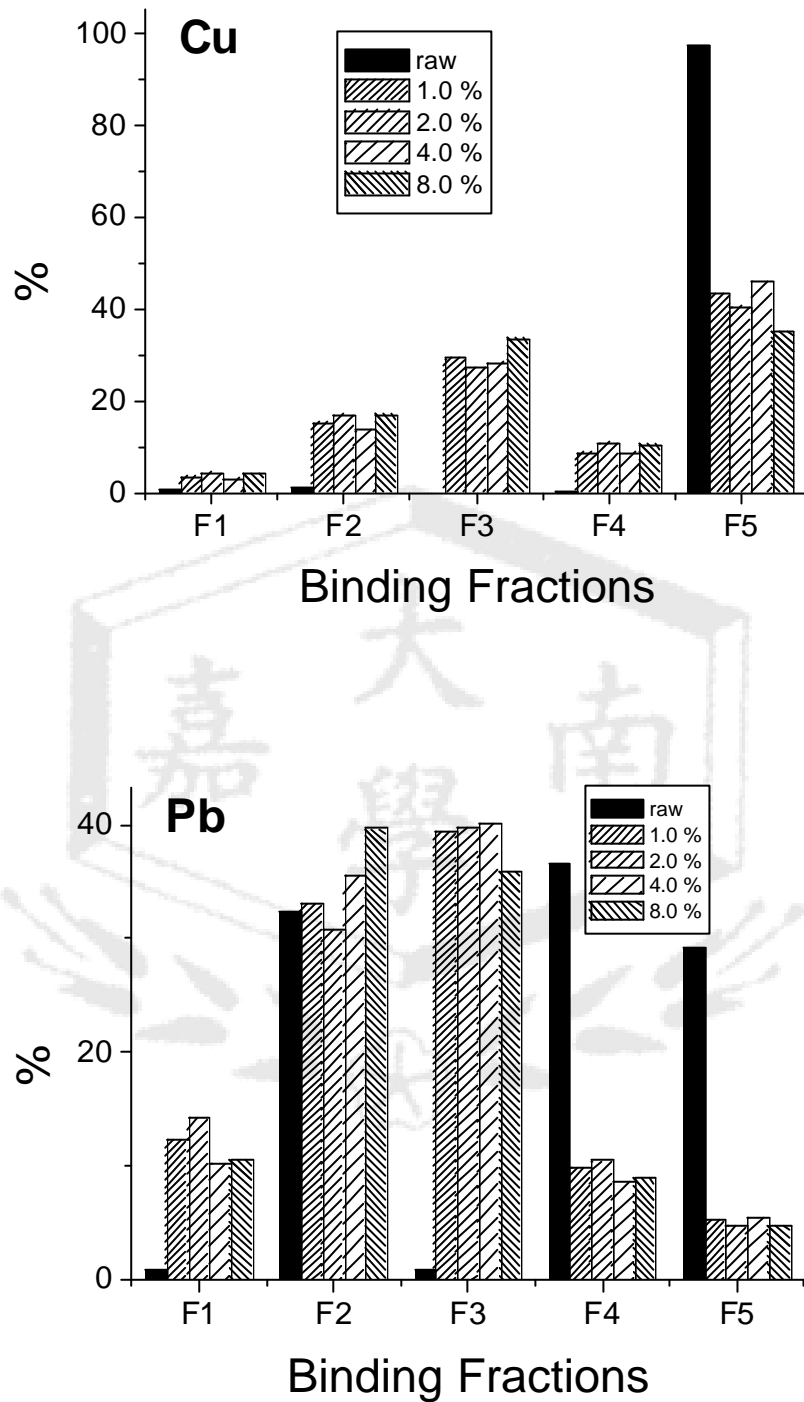


圖 4.4.5 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響(續)
 (F1:可交換態 ; F2:與碳酸鹽鍵結態 ; F3 與錳氧化物鍵結態 ;
 F4 與鐵氧化物鍵結態 ; F5 與有機物鍵結態)

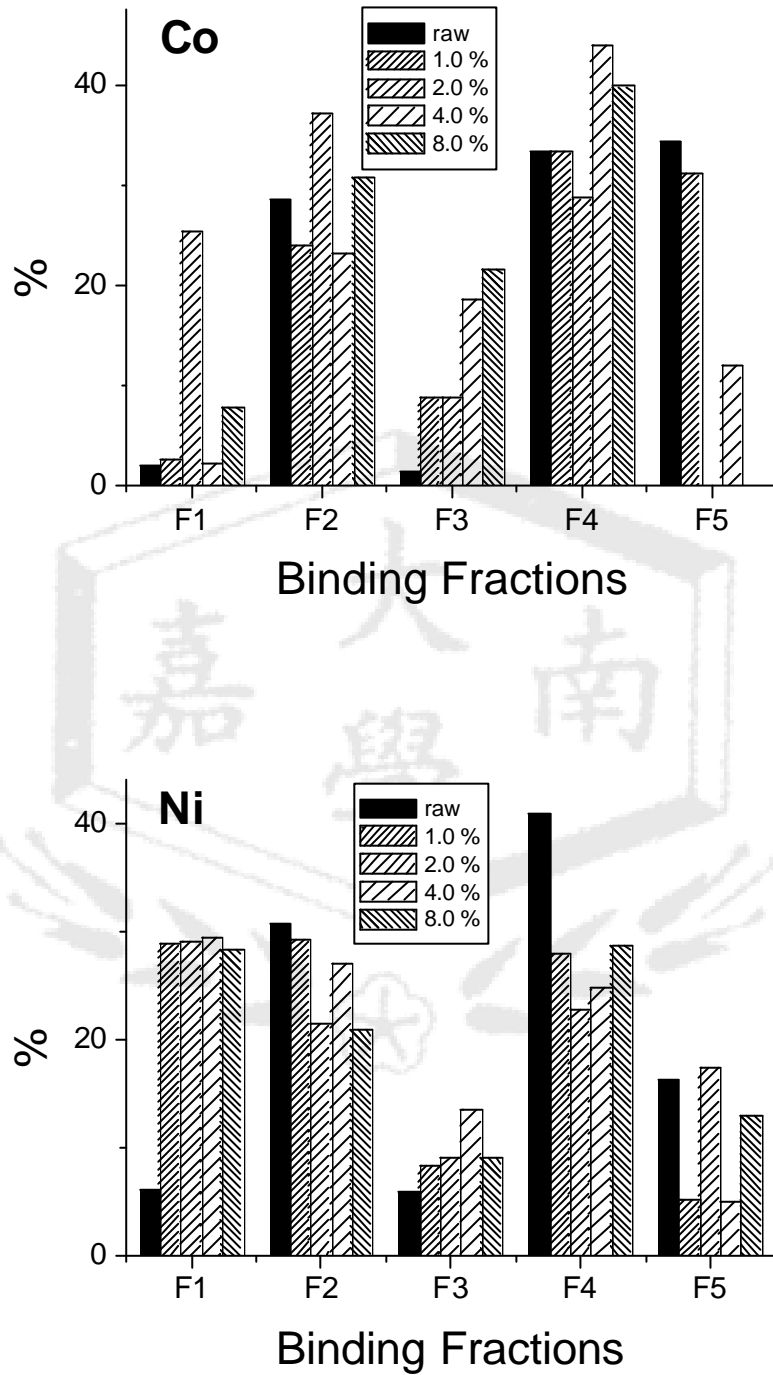


圖 4.4.5 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響(續)
 (F1:可交換態 ; F2:與碳酸鹽鍵結態 ; F3 與錳氧化物鍵結態 ;
 F4 與鐵氧化物鍵結態 ; F5 與有機物鍵結態)

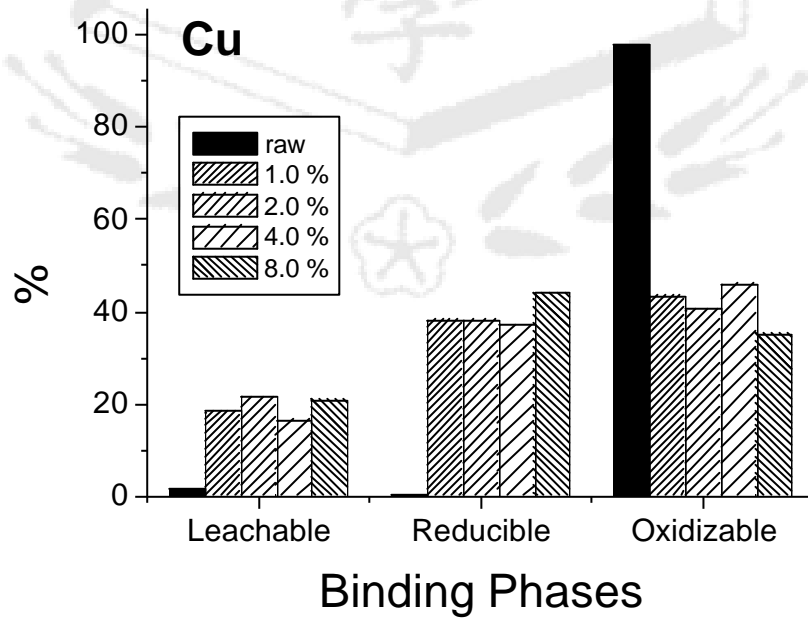
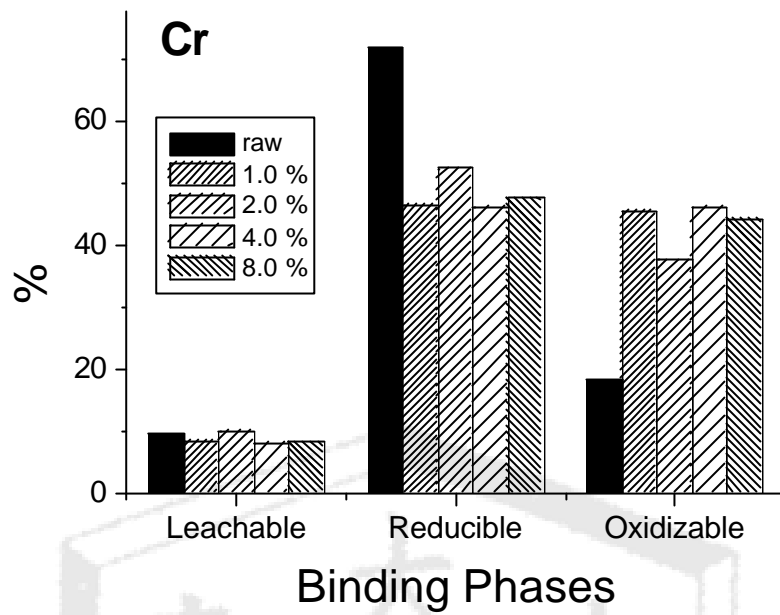


圖 4.4.6 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響

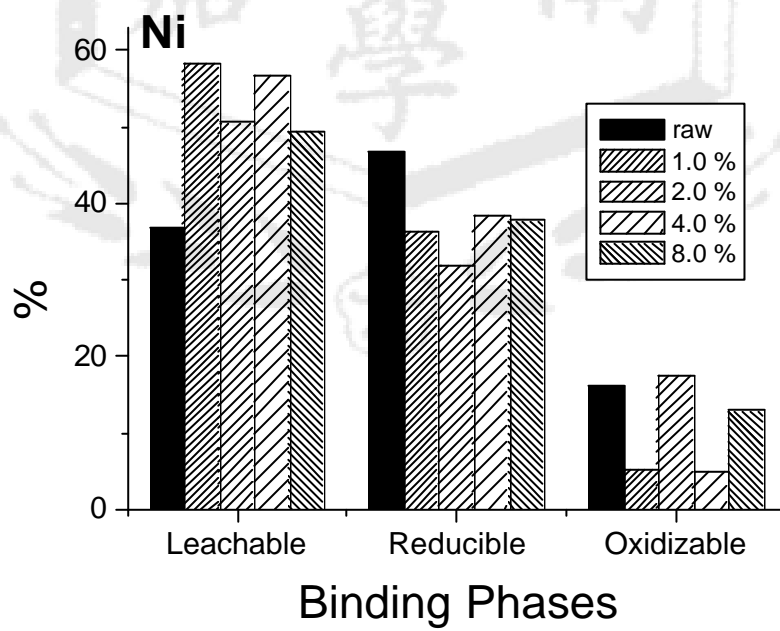
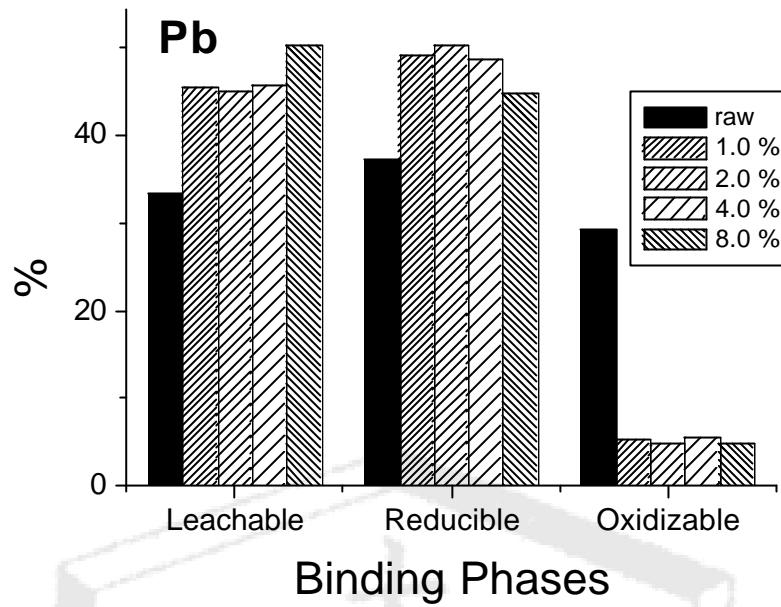


圖 4.4.6 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響(續)

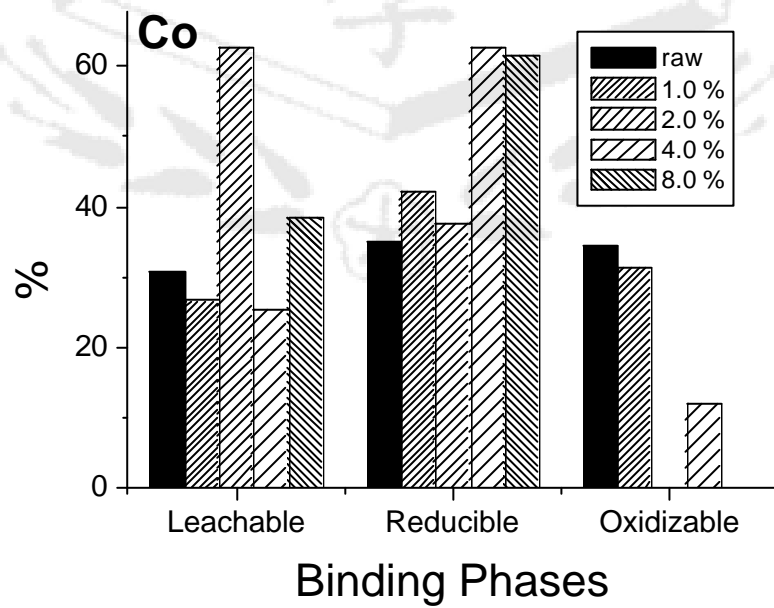
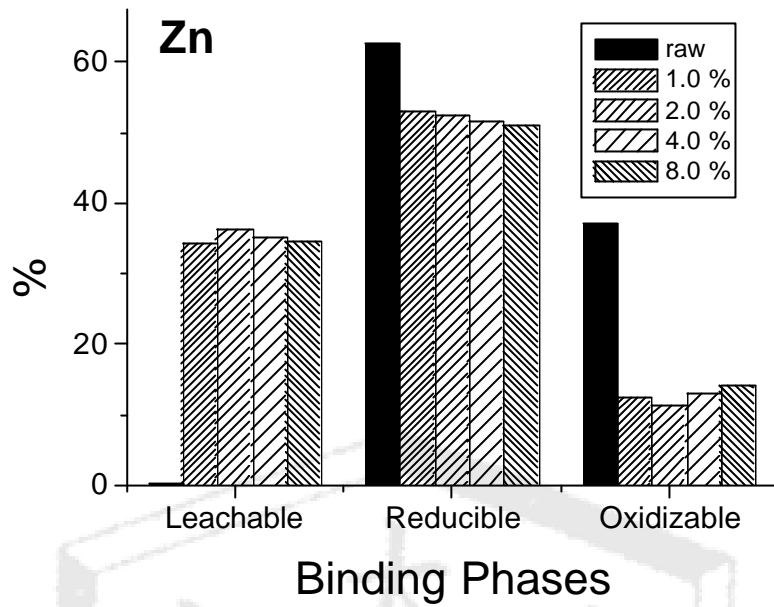


圖 4.4.6 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響(續)

4.5 基質濃度對硫氧化菌淋溶效果之影響

本節將探討不同基質濃度對重金屬以硫氧化菌自二仁溪底泥中溶出之影響。表 4.5.1 為本節生物淋溶試驗中實驗控制條件之參數。

表 4.5.1 不同基質濃度之生物淋溶試驗中控制條件參數

Run No.	Inoculum dosage (%, v/v)	Sulfur added (g S/L)	Total solids (g dry-wt/L)
S-1	2.0	0.96	22.4
S-2	2.0	1.92	22.4
S-3	2.0	4.80	22.4
S-4	2.0	7.68	22.4
S-5	2.0	9.60	22.4

4.5.1 不同基質濃度對底泥 pH 值變化之影響

不同基質濃度對底泥溶液 pH 值在生物淋溶過程中變化之影響如圖 4.5.1 所示。在不同基質濃度的生物淋溶試驗中，各試程 pH 值初期也皆有上升之趨勢，此結果與 Sreekrishnan *et al.* (1996)和 Seidel *et al.* (2001)之結果相符。如圖 4.5.1 所示，在不同基質濃度的試程中，經 30 天後(試程結束時)，各試程最終 pH 值分別如下：2.2 (0.96 g S/L)、1.9 (1.92 g S/L)、1.5 (4.80 g S/L)、4.4 (7.68 g S/L)及 7.0 (9.60 g S/L)。結果發現，當基質濃度小於 4.80 g S/L 的其他試程中，基質濃度含量增加時，底泥溶液最終 pH 值也隨之下降。但當基質濃度大於 4.80 g S/L 時，底泥溶液最終 pH 則隨之上升。由此結果顯示，當基質濃度大於 4.80 g S/L 時，硫氧化菌之生物氧化作用可能受到抑

制，使其底泥溶液 pH 值無法下降，此結果與 Chen and Lin (2000) 之研究結果相似。Chen and Lin (2000) 研究發現，當元素硫含量小於 5 g S/L 時，硫氧化菌產酸速率隨著元素硫含量增加而愈快，pH 值也愈低。但是，當元素硫含量高於 5 g S/L 時，硫氧化菌生物活性受到抑制，使其產酸速率變慢。

在基質濃度不大於 4.80 g S/L 的各試程中，即基質濃度為 0.96、1.92 及 4.80 g S/L 時，底泥溶液 pH 值隨著時間而逐漸下降。分別在約第 20、16 及 18 天時，可達到穩定 pH 值，直到試程結束時，並無太大之變化。然而，在基質濃度大於 4.80 g S/L 的試程中，基質濃度為 7.68 g S/L 時，底泥溶液 pH 值初期階段隨著時間逐漸緩慢地下降，在淋溶後第 20 天時，即急遽下降至 pH 值 4.4 左右(試程結束時)。在基質濃度為 9.60 g S/L 的試程中，底泥溶液 pH 值在生物淋溶過程中無太大之變化，在淋溶後第 11 天時，即達到穩定 pH 值約 7.0 左右，直到試程結束。此現象可能因硫氧化菌之生物氧化活性受到抑制，使底泥溶液 pH 值無後續的下降趨勢。

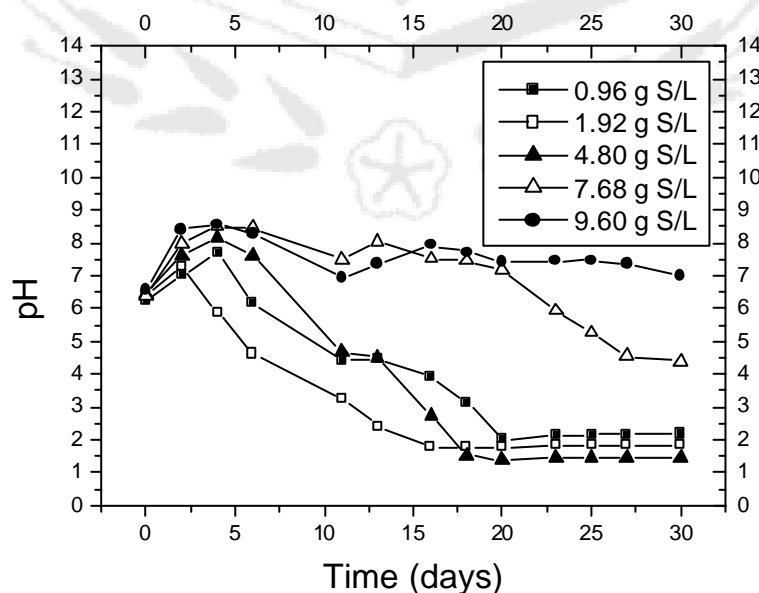


圖 4.5.1 基質濃度的改變對底泥 pH 值變化之影響

4.5.2 不同基質濃度對底泥氧化還原電位變化之影響

在不同基質濃度的生物淋溶試驗中，底泥溶液氧化還原電位(ORP)隨著時間的增加而增加(如圖 4.5.2 所示)。在基質濃度為 1.92 g S/L 的試程中，底泥溶液 ORP 在第 16 天時，即達到最大值約+550 mV，與其他之試程有明顯地差距，且底泥溶液 ORP 上升速率明顯地比其他試程稍快。而基質濃度為 0.96 及 4.80 g S/L 之試程，底泥溶液 ORP 上升之速率次之；基質濃度為 7.68 及 9.60 g S/L 的試程之上升速率則最慢。

底泥溶液 ORP 在不同基質濃度的生物淋溶試驗中，於試程結束後(30 天時)，其 ORP 也有顯著性之差距。在基質濃度為 1.92、4.80 g S/L 的試程中，底泥溶液 ORP 約為+575 mV；基質濃度為 0.96 g S/L 的試程時，底泥溶液 ORP 約為+500 mV；基質濃度為 7.68 及 9.60 g S/L 的試程時，底泥溶液 ORP 則僅約為+250 +300 mV 之間，顯示氧化態物質的含量(或氧化還原的程度)沒有前述試程多。

由結果顯示，生物淋溶過程中，底泥溶液 ORP 的變化與 pH 值的變化相似，基質濃度含量增加時，其底泥溶液 ORP 上升率隨之增加。但當基質濃度大於 4.80 g S/L 時，因硫氧化菌之生物氧化作用受到抑制，使其底泥溶液中 ORP 上升率則較為緩慢。

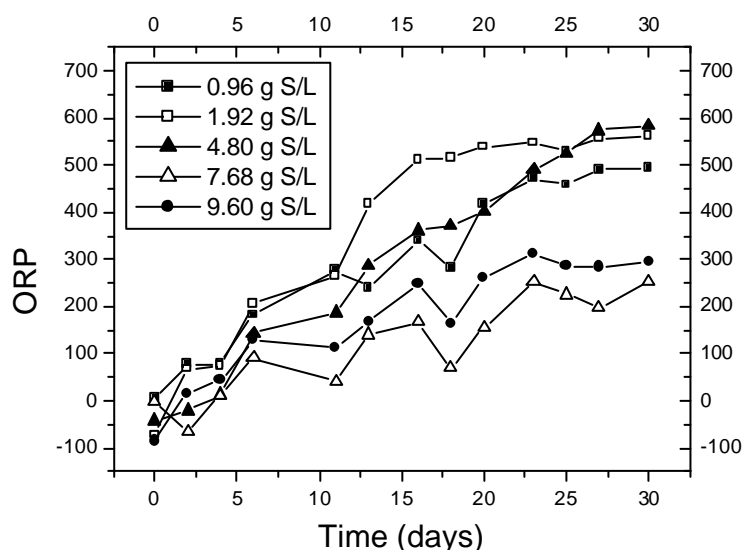


圖 4.5.2 基質濃度的改變對底泥氧化還原電位變化之影響

4.5.3 不同基質濃度對底泥硫酸鹽含量變化之影響

基質濃度的變化對底泥溶液中硫酸鹽變化之影響如圖 4.5.3 所示。在不同基質濃度的生物淋溶試驗中，底泥溶液中硫酸鹽含量的變化與基質濃度的改變較無相關性。如圖 4.5.3 所示，在淋溶後第 20 天時，基質濃度為 4.80 g S/L 的試程中，硫酸鹽濃度即達到最大且穩定值，約 15,000 mg/L，明顯地與其他試程有較大之差距。然而，在基質濃度為 0.96 及 1.92 g S/L 的試程中，也於第 20 天時，達到最大值分別約為 6,000 及 4,000 mg/L，為所有試程中硫酸鹽濃度最低之兩試程。基質濃度為 7.68 及 9.60 g S/L 的試程中，經過 6 天之遲滯期後，底泥溶液中硫酸鹽濃度隨著時間的增加而逐漸地增加。在第 25 天後，基質濃度為 9.60 g S/L 的試程中，硫酸鹽濃度增加量趨於平緩並持續至試程結束；而在基質濃度為 7.68 g S/L 的試程中，則於第 25 天時，底泥溶液中硫酸鹽增加量明顯地變大，至試程結束時，約為 13,000 mg/L。

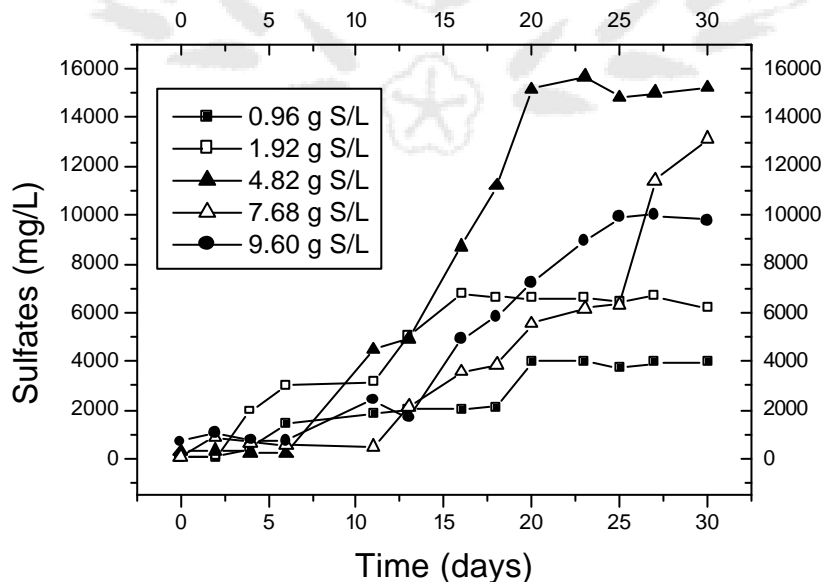


圖 4.5.3 基質濃度的改變對底泥溶液中硫酸鹽含量變化之影響

Tyagi *et al.* (1993) 研究指出在生物淋溶程式中，以直接機制和間接機制之理論用來解釋 pH 值和硫酸鹽含量在生物淋溶過程中的變化。淋溶過程初期階段是由於微生物之新陳代謝作用和底泥溶液中硫酸鹽的伴隨釋出(直接機制)，在後期階段，則是由於硫氧化菌氧化硫代硫酸鹽產生硫酸和形成硫酸鹽的過程中伴隨著質子的釋出(間接機制)。因此，在生物淋溶過程中，可由 $\text{pH}/\text{p}[\text{sulfates}]$ 之比值來解釋生物淋溶程式中直接機制與間接機制之相關性。如圖 4.5.4 所示，基質濃度為 0.96 1.92 g S/L 的試程中，其 $\text{pH}/\text{p}[\text{sulfates}]$ 之比值從淋溶試驗初期便持續上升，分別於第 4 及第 6 天時達到最大值；之後，則接續地下降，直到第 20 天時趨於平緩。此結果顯示，淋溶試驗初期，正符合前述之”直接機制”，即硫酸鹽大量形成，使得 $\text{pH}/\text{p}[\text{sulfates}]$ 之比值上升，而後期階段，在第 4 6 天後，則符合前述之”間接機制”，質子大量的釋出，其 $\text{pH}/\text{p}[\text{sulfates}]$ 之比值逐漸下降。而基質濃度為 4.80 g S/L 的試程，淋溶試驗初期 $\text{pH}/\text{p}[\text{sulfates}]$ 之比值上升緩慢且幅度較為平緩，持續時間也比較長，直到第 11 天時才達到最大值，顯示其直接機制比前兩試程為明顯。然而，在後期階段，即於淋溶後第 13 天時，因間接機制之作用導致質子大量的釋出且高於硫酸鹽的形成量，使其 $\text{pH}/\text{p}[\text{sulfates}]$ 之比值逐漸下降。在基質濃度為 7.68 g S/L 的試程中， $\text{pH}/\text{p}[\text{sulfates}]$ 之比值一開始便持續地上升，於第 20 天時才達到最大值，此結果顯示其直接機制之強度較大，間接機制則較不明顯。至於，基質濃度為 9.60 g S/L 之試程，其 $\text{pH}/\text{p}[\text{sulfates}]$ 之比值從試程開始一直持續地上升至結束前才微幅下降，顯示整個試程中，硫酸鹽形成量持續增加，但質子釋出量很少。由此可知，基質濃度為 9.60 g S/L 的試程中，主要為直接機制之作用。

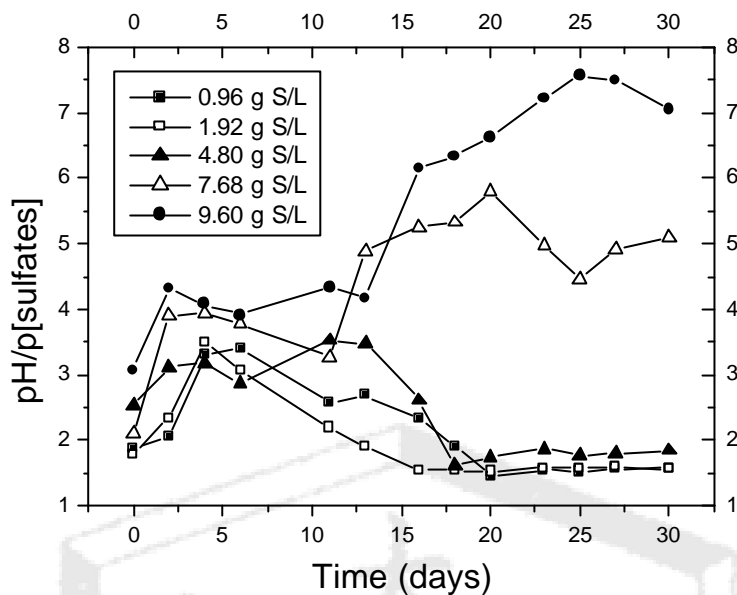


圖4.5.4 基質濃度的改變對生物淋溶試驗中 $d(pH)/d(p(\text{sulfates}))$ 變化之影響

4.5.4 比較本研究與文獻其他研究中基質濃度對生物淋溶法之影響

如表 4.5.2 所示，本研究與 Chen and Lin (2000) 之研究結果相似，以基質濃度約為 5 g S/L 時，重金屬之去除效率為最高；而當基質濃度小於 5 g S/L 時，重金屬的去效率則隨著基質濃度增加而增加。但當基質濃度高於 5 g S/L 時，重金屬的去效率則隨著基質濃度增加而減少。然而，Kitada *et al.* (2000) 結果發現以含硫廢棄物作為基質的生物淋溶程序中，重金屬的去效率則隨著含硫廢棄物含量的增加而增加。Xiang *et al.* (2000) 以亞鐵作為基質的生物淋溶程序中，結果發現，以鉻的去效率而言，亞鐵濃度約愈高其去效率愈佳。

表 4.5.2 比較本研究與其他文獻中有關基質濃度對生物淋溶效果的影響

文獻來源	處理對象	反應機制	基質濃度對重金屬去除效率之影響
Kitada <i>et al.</i> (2000)	厭氧消化 污水污泥	氧化硫化廢棄物	20 > 10 > 5 > 1 > 0 g/L (硫化廢棄物, wet-wt)
Xiang <i>et al.</i> (2000)	厭氧消化 污水污泥	氧化硫酸亞鐵	4.0 > 3.0 > 2.0 = 1.5 > 1.0 > 0.5 g/L (Fe ²⁺)
Chen and Lin (2000)	河川底泥	氧化元素硫	5.0 > 3.75 > 2.5 > 1.0 > 7.5 > 10 g/L (S)
本研究	河川底泥	氧化硫代硫酸鹽	4.8 > 1.92 > 0.96 > 7.68 > 9.60 g/L (S)

4.5.5 不同基質濃度對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響

在不同基質濃度控制條件下的生物淋溶試驗中，總可萃取重金屬之溶出效率次序為 4.80 g S/L > 1.92 g S/L > 0.96 g S/L > 7.68 g S/L > 9.60 g S/L (表 4.5.3)，以基質濃度控制量在 4.80 g S/L 時為最佳。此溶出效率次序與底泥溶液最終 pH 值之降低次序一致。由此結果得知，總可萃取性重金屬之溶出效率與底泥溶液最終 pH 值有明顯的相關性，底泥溶液最終 pH 值愈低，其總可萃取重金屬之溶出效率愈高。

當底泥溶液最終 pH 值約在 2.0 以下，即基質濃度為 0.96、1.92 及 4.80 g S/L 的試程中，以鋅的溶出效率為最高(97.3~98.0%)，鉛之溶出率則最低(40.7~60.6%)。在底泥溶液最終 pH 值約為 4.0 左右的試程中(基質濃度為 7.68 g S/L)，則以銅的溶出效率為最高(85.5%)，相同地，鉛的溶出率也是最低(36.0%)。但在基質濃度為 9.60 g S/L 的試程中，底泥溶液最終 pH 值約為 7.0 左右，其溶出效率也是以銅最高(68.7%)，但是鈷則為最低(22.6%)。

在基質濃度為 0.96、1.92 及 4.80 g S/L 之各試程中，最終 pH 值分別為 2.2、1.9 及 1.5，其總可萃取的鋅、銅、鎳和鈷之溶出效率相似並無太大之差異。但其總可萃取的鉻與鉛之溶出率在 0.96 及 1.92 g S/L 試程中明顯偏

低，分別約為 66 68 %與 40 47 %。

表 4.5.3 不同基質濃度對重金屬總可萃取量在生物淋溶前後變化之影響

Status	Final pH	TEHM _s					
		Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	Co
raw sediment		1110.9	388.0	341.8	179.8	1257.3	5.5
sediment after bio-leaching							
0.96 g S/L	2.2	106.8 (90.4 %) ^a	124.6 (67.9 %)	180.5 (47.2 %)	19.7 (89.1 %)	34.0 (97.3 %)	0.7 (86.8 %)
1.92 g S/L	1.9	66.1 (94.1 %)	131.7 (66.1 %)	202.5 (40.7 %)	17.2 (90.4 %)	31.3 (97.5 %)	0.8 (86.2 %)
4.80 g S/L	1.5	80.5 (92.8 %)	22.5 (94.2 %)	134.5 (60.6 %)	11.5 (93.6 %)	25.2 (98.0 %)	0.7 (87.7 %)
7.68 g S/L	4.4	161.2 (85.5 %)	201.8 (48.0 %)	218.6 (36.0 %)	95.0 (47.1 %)	629.6 (49.9 %)	3.1 (43.8 %)
9.60 g S/L	6.7	347.4 (68.7 %)	261.9 (32.5 %)	268.1 (28.5 %)	118.0 (34.4 %)	868.2 (30.9 %)	4.3 (22.6 %)

^a: 淋溶後之溶出量佔原底泥中 TEHM 之比例

4.5.5 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響

如圖 4.5.5 所示，在不同基質濃度的生物淋溶試驗中，淋溶後重金屬鍵結型態之分佈在不同基質濃度試程中並無一致性的變化。銅在淋溶前後主要皆與有機物鍵結，但淋溶後與鐵氧化物及碳酸鹽鍵結百分比明顯地增加；在基質濃度愈大之試程，淋溶後銅與鐵氧化物及錳氧化物之鍵結百分比愈低；然而，可交換態銅之百分比於淋溶後則有愈高之趨勢。鉛在淋溶

前主要與有機物、鐵氧化物及碳酸鹽鍵結。但淋溶後，在不同基質濃度之試程中，主要鍵結型態則有明顯的不同。除了基質濃度為 4.80 g S/L 之試程外，其餘試程在淋溶後，鉛主要皆與有機物鍵結；但在基質濃度為 4.80 g S/L 時，經生物淋溶後，鉛則主要與碳酸鹽及鐵氧化物鍵結。

鎳在淋溶前主要與碳酸鹽及鐵氧化物鍵結，但在淋溶後則主要與鐵氧化物、碳酸鹽及有機物鍵結。在不同基質濃度試程中，經生物淋溶後鎳與鐵氧化物鍵結百分比在基質濃度為 4.80 g S/L 時最低；然而，在其餘各試程中則當基質濃度小於 4.80 g S/L 時，基質濃度愈大，鎳與鐵氧化物之鍵結百分比愈低。反之，當基質濃度大於 4.80 g S/L 時，基質濃度愈大，鎳與鐵氧化物之鍵結百分比則愈高。但鎳與碳酸鹽鍵結之百分比及可交換態鎳之變化則相反。在基質濃度為 4.80 g S/L 之試程，經生物淋溶後，鎳與碳酸鹽鍵結之百分比及可交換態鎳為所有試程中最高。當基質濃度小於 4.80 g S/L 時，則基質濃度愈大，鎳與碳酸鹽鍵結之百分比及可交換態鎳也愈高。鎳在淋溶後與錳氧化物之鍵結百分比比較具有一致性，當基質濃度愈大時，其鍵結百分比則愈高。

鈷在淋溶前主要與碳酸鹽、有機物及鐵氧化物鍵結，淋溶後主要則與碳酸鹽鍵結。鈷在淋溶後鍵結型態之變化與鎳的情形相似。鈷在不同基質濃度的各試程中，淋溶後鈷與碳酸鹽之鍵結百分比以在基質濃度為 4.80 g S/L 時為最高；然而，當基質濃度小於 4.80 g S/L 時，基質濃度愈大，淋溶後鈷與碳酸鹽鍵結百分比愈高。反之，當基質濃度大於 4.80 g S/L 時，基質濃度愈大，鈷與碳酸鹽之鍵結百分比則愈低。鈷與鐵氧化物及有機物之鍵結百分比分佈則與碳酸鹽相反，在基質濃度為 4.80 g S/L 之試程淋溶後最低；當基質濃度小於 4.80 g S/L 時，基質濃度愈大，淋溶後鈷與鐵氧化物及有機物鍵結百分比愈低。相反地，當基質濃度大於 4.80 g S/L 時，基質濃度愈大，其淋溶後鈷與鐵氧化物及有機物鍵結百分比則愈高。

鋅在淋溶前主要與鐵氧化物及有機物鍵結，但淋溶後在不同基質濃度的各試程中，則有明顯之差異。在基質濃度為 4.80 g S/L 之試程，淋溶後與鐵氧化物鍵結百分比明顯地減少，而可交換態鋅則增加，但於淋溶後也主要與鐵氧化物及有機物鍵結。然而，在基質濃度為 0.96、1.92 g S/L 之試程中，淋溶後相同地與鐵氧化物鍵結百分比也明顯地減少，但與錳氧化物之鍵結百分比則增加。經淋溶後，鋅與錳氧化物、鐵氧化物及有機物之鍵結百分比基本上相差不大。當基質濃度為 7.68 及 9.60 g S/L 時，淋溶後則與其他之試程差異性較大。淋溶後，鋅與鐵氧化物及有機物鍵結百分比明顯地減少，但與碳酸鹽及錳氧化物鍵結百分比則明顯地增加。

鉻在淋溶前後，各鍵結型態之分佈變化較無顯著性之差異，主要鍵結型態分佈消長現象發生在鐵氧化物及有機物之鍵結型態間。鉻在淋溶前主要與鐵氧化物鍵結，淋溶後則與有機物鍵結。在淋溶後，鉻與鐵氧化物及碳酸鹽鍵結百分比減少，轉變至與有機物鍵結。但鉻在基質濃度為 4.80 g S/L 時，淋溶後與碳酸鹽鍵結百分比沒有減少反而增加。

從重金屬是否容易自底泥釋出或反應之角度來觀察，如圖 4.5.6 所示，鉻經淋溶後，殘餘在底泥中可氧化相之百分比比原泥樣高，而可還原相百分比則比原泥樣低；然而，在可溶出相中僅當基質濃度為 4.80 g S/L 之試程，淋溶後沒有減少反而增加。鉛淋溶後殘餘鍵結相之分佈情形與鉻之分佈情形大致相同。此結果顯示，鉻與鉛在基質濃度為 4.80 g S/L 之試程中，淋溶後自殘餘底泥中再溶出之傾向比其他試程高。鋅淋溶後其可還原相百分比比原泥低，但在基質濃度為 4.80、7.68 及 9.60 g S/L 時，其可氧化相之百分比減少；然而，在基質濃度為 0.96 及 1.92 g S/L 的試程中，則為增加。在基質濃度為 4.80、7.68 及 9.60 g S/L 時，於淋溶後其殘餘物可溶出相百分比比原泥樣明顯地高出許多。此結果顯示，鋅在基質濃度為 4.80、7.68 及 9.60 g S/L 之試程中，自殘餘底泥中再溶出之傾向相當高。由圖 4.5.6 也可

看出銅與鈷於淋溶後之殘餘底泥中之可溶出相百分比比較原泥樣還高。然而，除了基質濃度為 0.96 及 1.92 g S/L 之試程外，淋溶前後底泥中鎳之可溶出相百分比並無太大的差異。



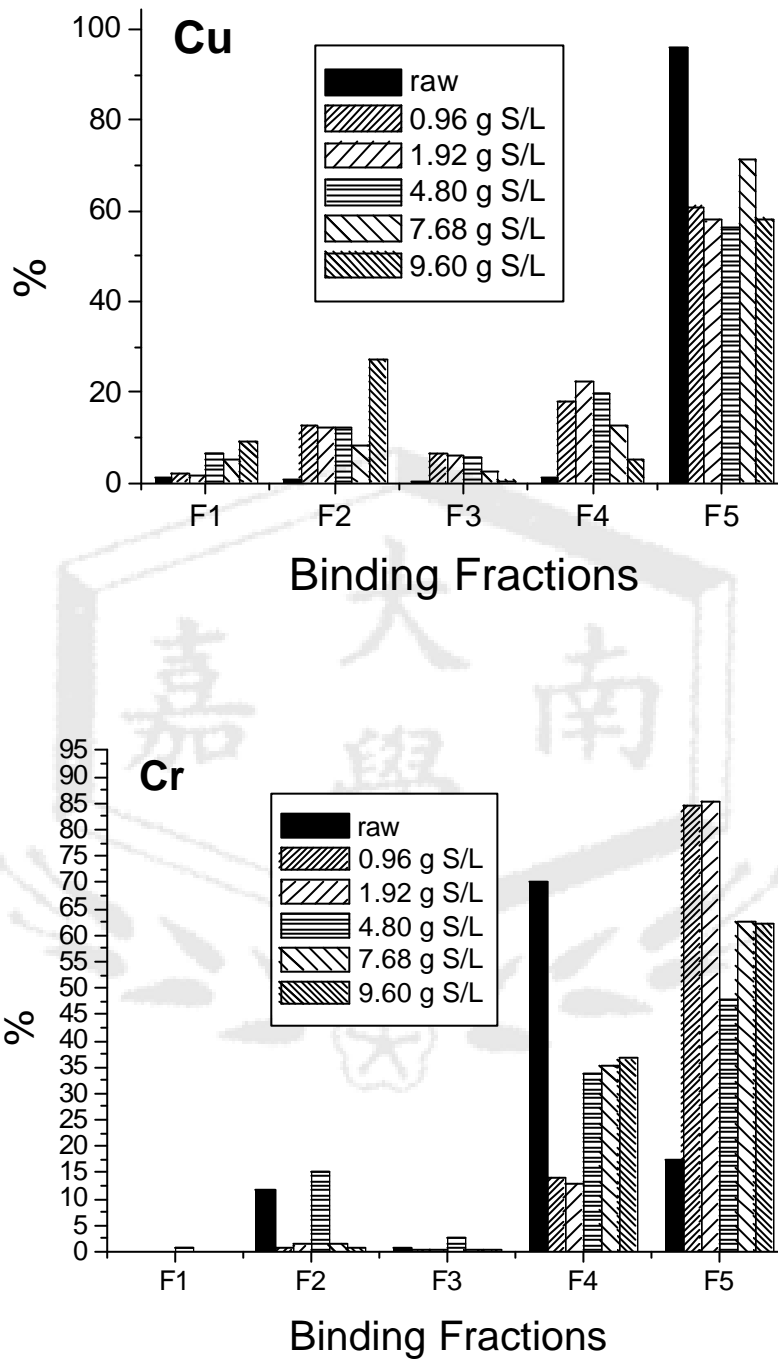


圖 4.5.5 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響
 (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；
 F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

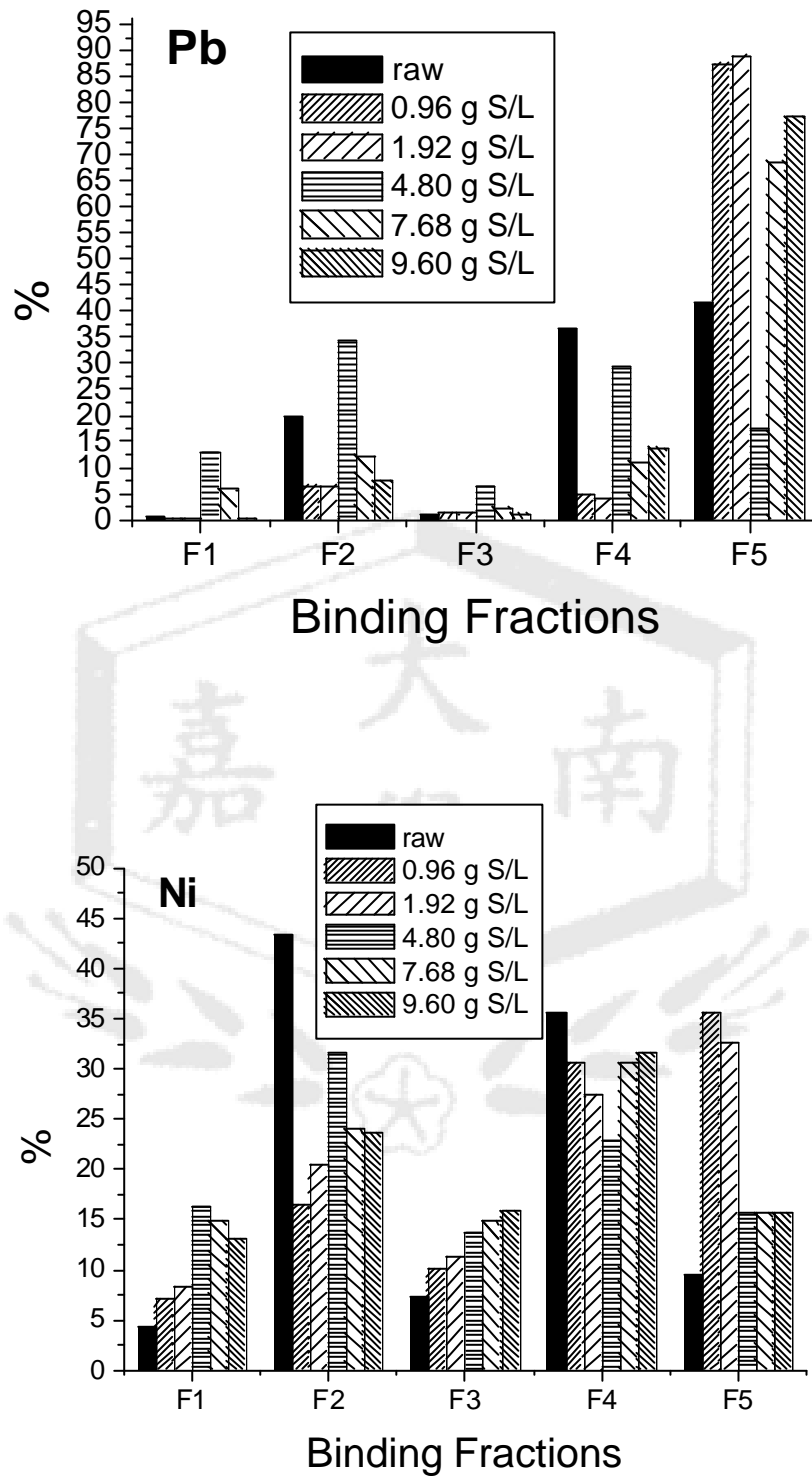


圖 4.5.5 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響(續)
 (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；
 F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

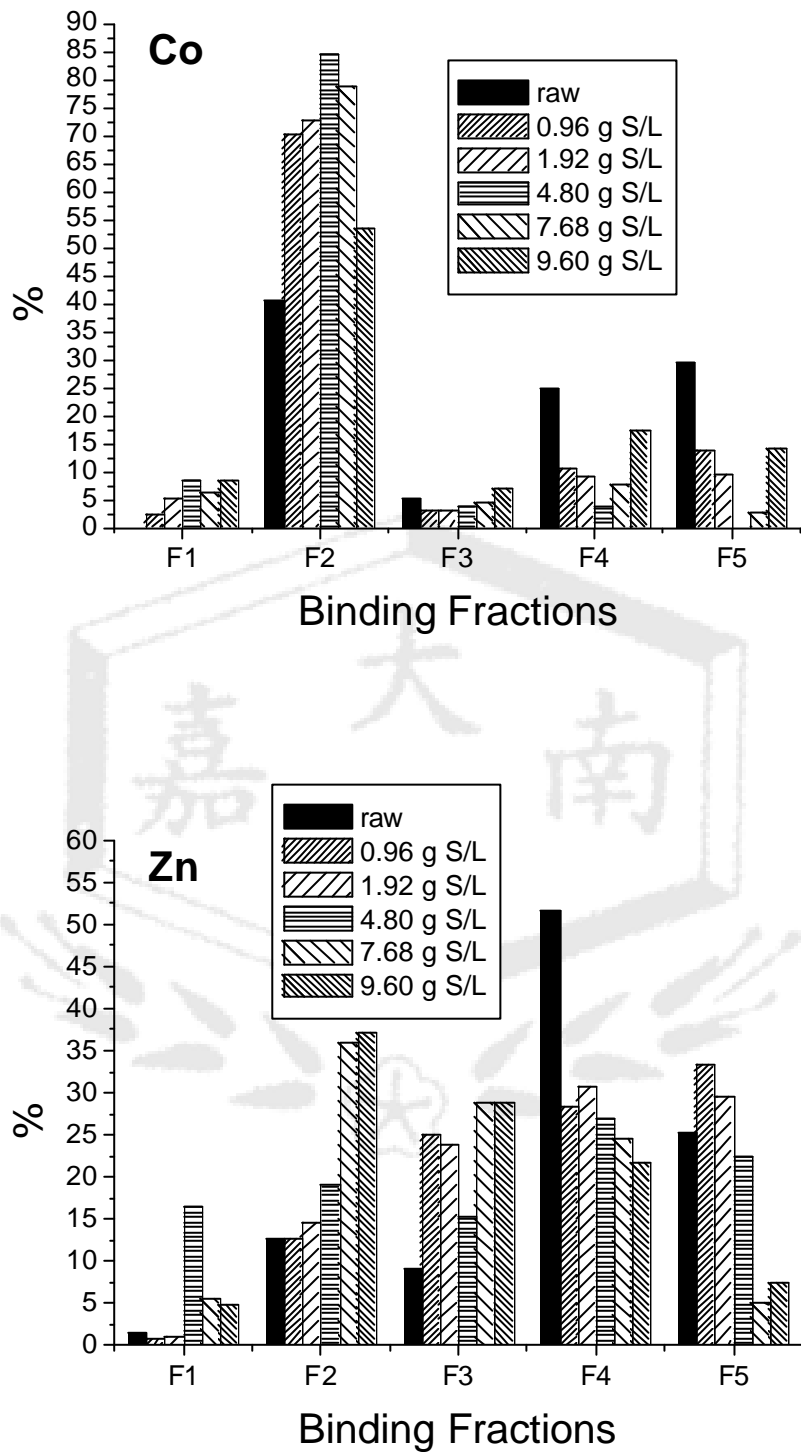


圖 4.5.5 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響(續)
 (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；
 F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

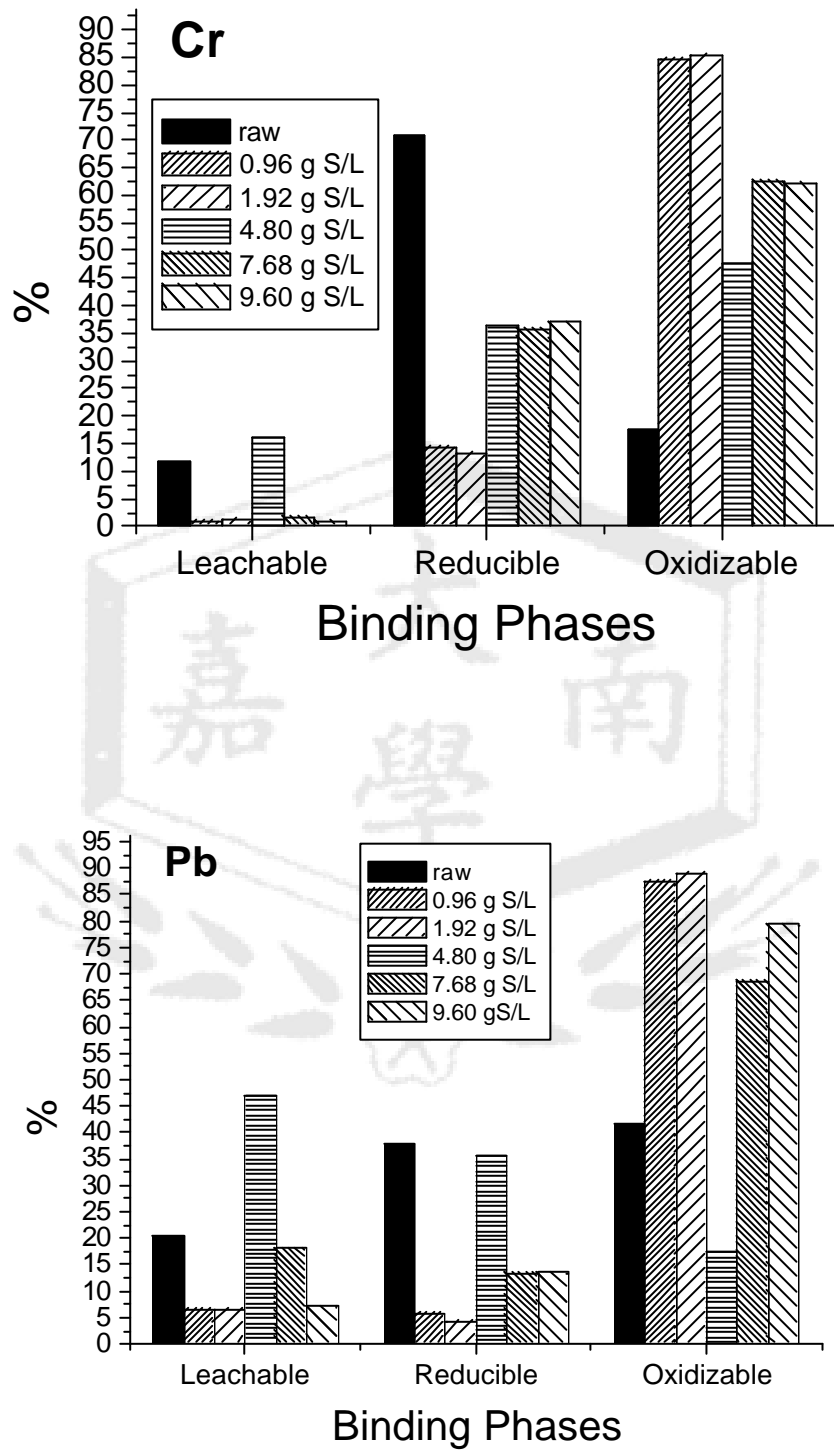


圖 4.5.6 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響

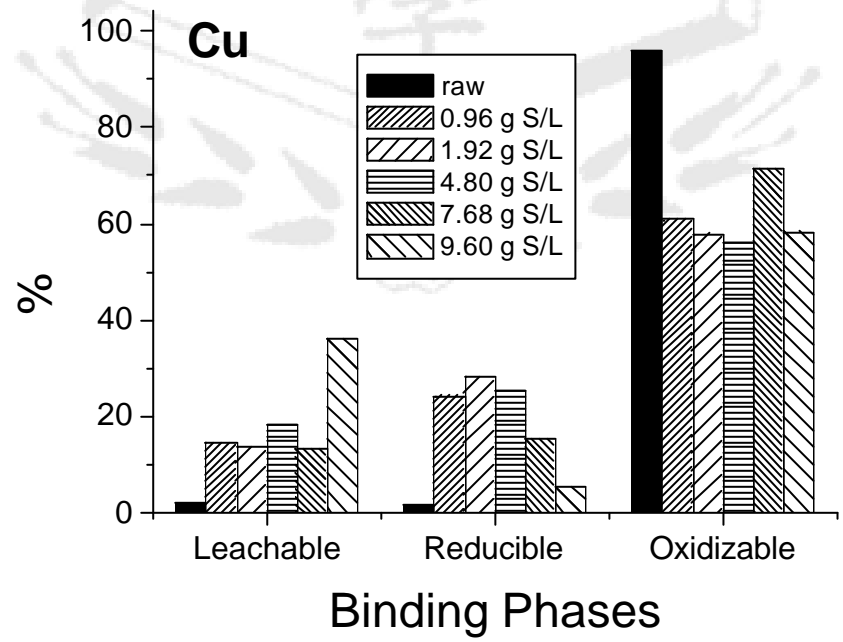
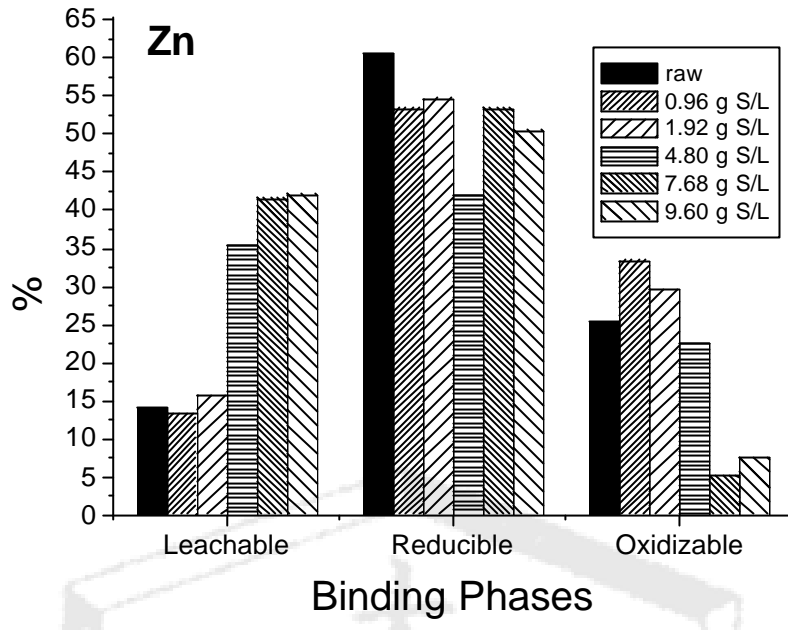


圖 4.5.6 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響(續)

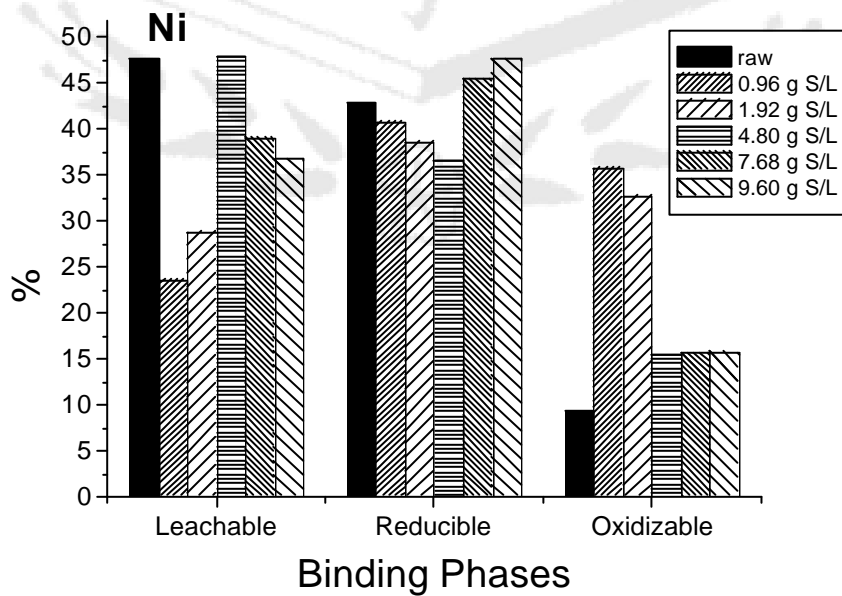
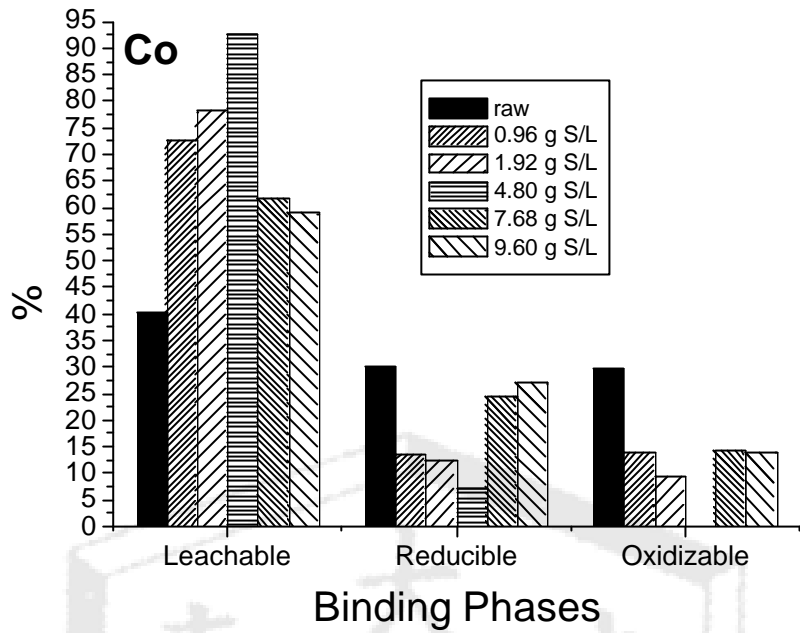


圖 4.5.6 不同基質濃度對生物淋溶前後重金屬鍵結相之影響(續)

4.6 總固體物含量對硫氧化菌淋溶效果之影響

本節將探討不同總固體物含量對重金屬以硫氧化菌自二仁溪底泥中溶出之影響。表 4.6.1 為本節生物淋溶試驗中實驗控制條件之參數。

表 4.6.1 不同總固體物含量之生物淋溶試驗中控制條件參數

Run No.	Inoculum Dosage (%, v/v)	Sulfur added (g S/L)	Total solids (g dry-wt/L)
TS-1	2.0	5.16	5.2
TS-2	2.0	5.16	10.8
TS-3	2.0	5.16	21.6
TS-4	2.0	5.16	26.5
TS-5	2.0	5.16	32.3

4.6.1 總固體物含量對底泥中 pH 值變化之影響

底泥中總固體物之含量等同於底泥溶液中之緩衝能力，而硫的添加數量與硫氧化菌之產酸量則有直接相關性的關係。因此，在相同的硫氧化菌之產酸量下，由於較低的總固體物含量中因其緩衝能力較小，將導致於底泥溶液 pH 值之快速下降。在生物淋溶過程中，底泥中重金屬之溶出主要由於生物氧化作用及酸化作用的發生。因此，在生物淋溶過程中底泥溶液 pH 值之變化可代表生物淋溶的效果。如圖 4.4.1 所示，總固體物之含量明顯地影響底泥溶液中 pH 值之下降速率。以 $d(\text{pH})/dt$ 之指數而言，在愈低的總固體物之含量下 (5.2、10.8 g dry-wt/L)，底泥溶液 pH 值之下降速率愈大。

此外，我們發現在較低的總固體物之含量下，底泥溶液 pH 值大約 15 天後下降至 2.0 以下，然而在較高的總固體物之含量下，則大約需 30 天後底泥溶液 pH 值才會下降至 2.0 以下。此結果證實，總固體物之含量將影響

底泥溶液 pH 值之下降速率。然而，在較高的總固體物之含量下，底泥中緩衝能力較強。因此，硫氧化菌需要更多的時間來產生更多的酸，才能使得底泥溶液 pH 值下降至與在較低的總固體物之含量下相同之最低而且穩定之 pH 值。在 33 天後，底泥溶液 pH 值下降至 1.23 到 1.74 之間(如圖 4.6.1 所示)。圖 4.6.1 中所顯示，在每個不同的總固體物(TS)之含量下，經 33 天後其底泥溶液 pH 值分別為:當 TS 為 5.2 g dry-wt/L 時底泥溶液 pH 值為 1.23; TS 為 10.8 g dry-wt/L 時底泥溶液 pH 值為 1.24; TS 為 21.6 g dry-wt/L 時底泥溶液 pH 值為 1.44; TS 為 26.5 g dry-wt/L 時底泥溶液 pH 值為 1.46; 而當 TS 為 32.3 g dry-wt/L 時底泥溶液 pH 值為 1.74。

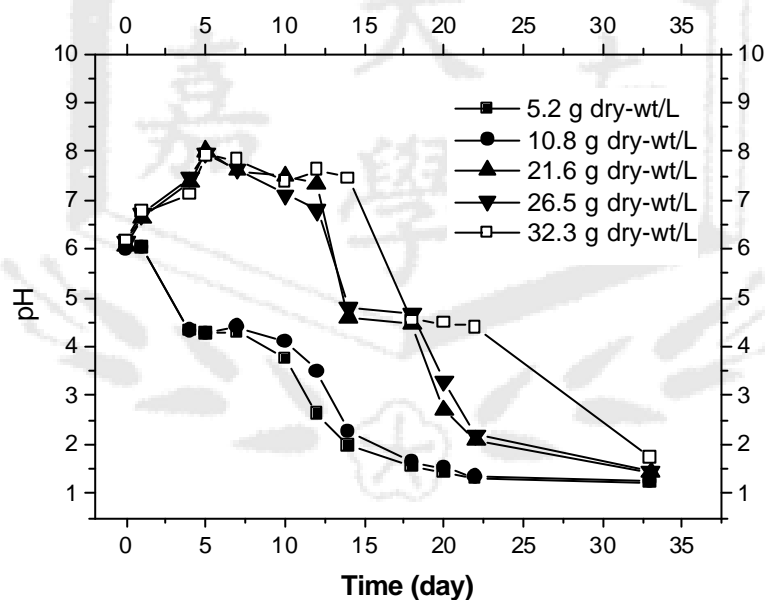


圖 4.6.1 在不同的總固體物含量下，底泥 pH 值隨時間之變化

4.6.2 總固體物含量對底泥氧化還原電位變化之影響

氧化還原電位(ORP)及硫酸鹽濃度之變化也可以用來當作生物淋溶效果之指標。研究結果發現，在不同的總固體物含量下底泥溶液中ORP之變化皆相似。此結果顯示，總固體物含量與底泥溶液中ORP之變化並無明顯

地相關性(如圖4.6.2所示)。其結果也顯示出，當總固體物含量改變時並不會顯著性地影響氧氣溶入底泥溶液中之濃度以及硫氧化菌對氧氣的攝取能力。

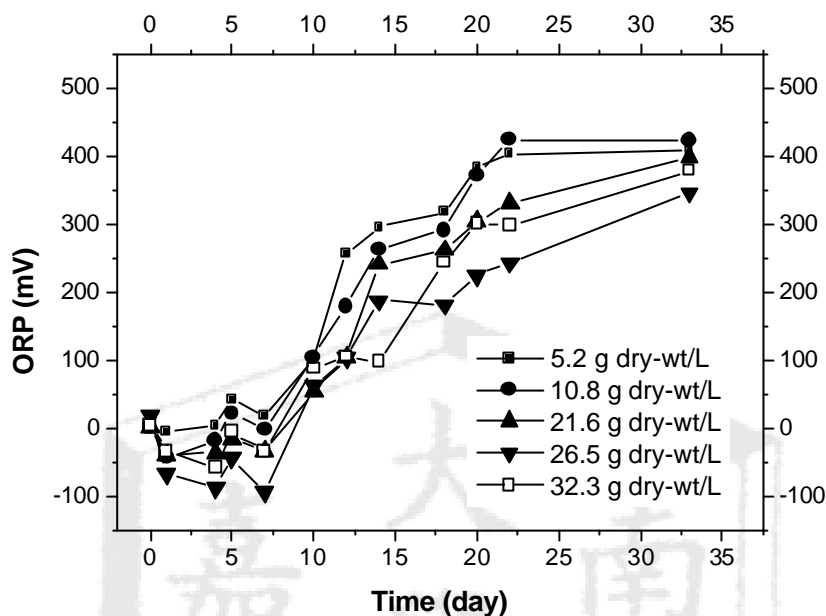


圖 4.6.2 在不同的總固體物含量下，底泥氧化還原電位隨時間之變化

4.6.3 總固體物含量對底泥硫酸鹽含量變化之影響

如圖 4.6.3 所示，在較低的總固體物含量下(5.2、10.8 g dry-wt/L)，硫酸鹽濃度在第 33 天後大約為 17,000 mg/L；在總固體物含量為 21.6 及 26.5 g dry-wt/L 時，硫酸鹽濃度大約為 15,000 mg/L，然而在較高總固體物含量下(32.3 g dry-wt/L)，則硫酸鹽濃度大約為 12,000 mg/L。由此結果可得知，當總固體物含量增加時硫酸鹽濃度隨之增加(如圖 4.6.3 所示)，而底泥溶液 pH 值則隨之降低。

在較高的總固體物含量下，底泥溶液初期 pH 值有明顯的上升趨勢(如圖 4.6.4 與圖 4.6.5 所示)，與硫酸鹽濃度緩慢的增加趨勢相符合。然而，此現象並沒有在較低的總固體物含量下出現(如圖 4.6.6 與圖 4.6.7 所示)。因

此，此現象可能由於因曝氣作用後，在含有較高的底泥總固體物含量時，具有較多的鹼性物質或緩衝物質自底泥中釋出所導致(Sreekrishnan *et al.*, 1996)，也可能因進行直接機制反應(Elzeky and Attia, 1995)而導致。

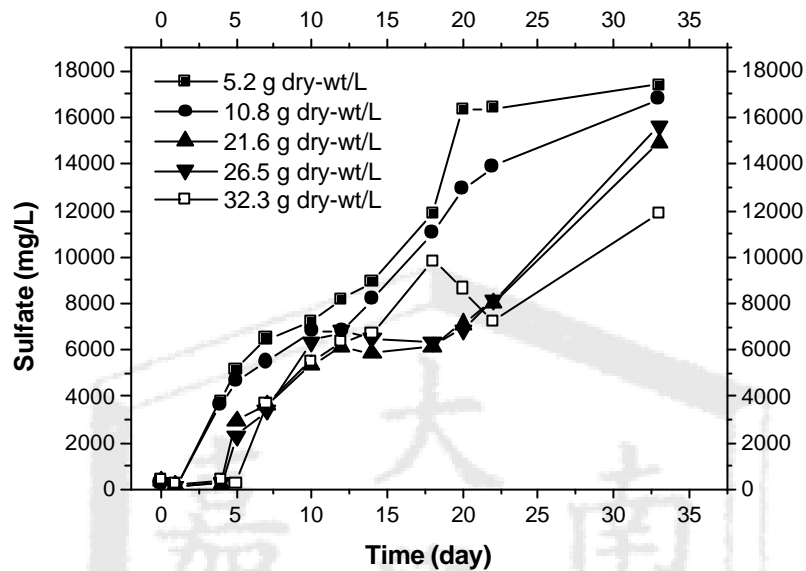


圖 4.6.3 在不同的總固體物含量下，底泥硫酸鹽含量隨時間之變化

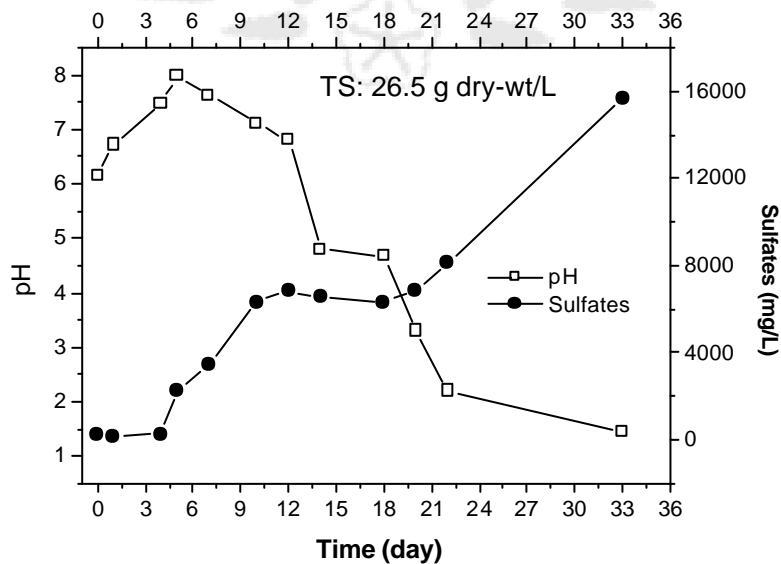


圖 4.6.4 TS 為 26.5 g dry-wt/L 時，底泥 pH 值與硫酸鹽含量隨時間之變化

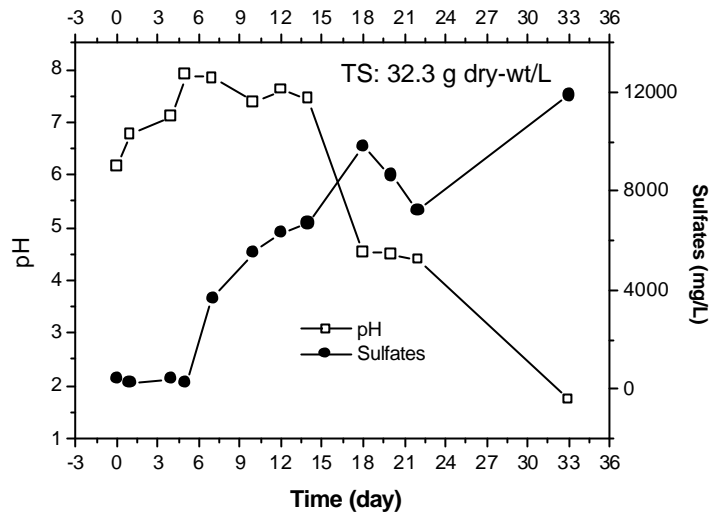


圖 4.6.5 TS 為 32.3 g dry-wt/L 時，底泥 pH 值與硫酸鹽含量隨時間之變化

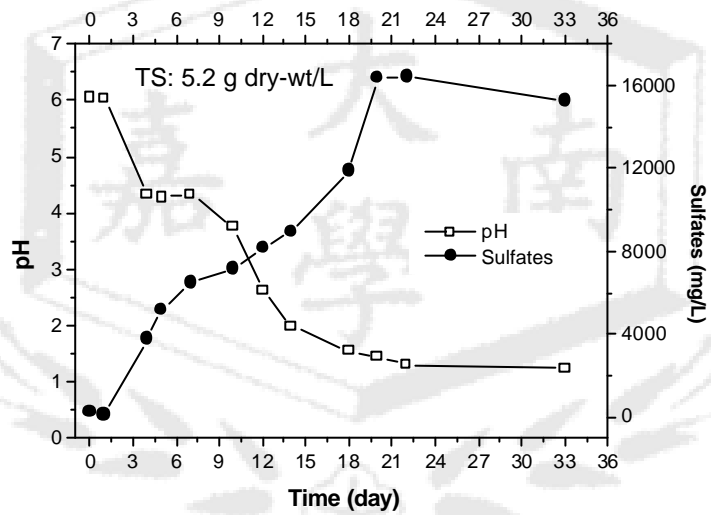


圖 4.6.6 TS 為 5.2 g dry-wt/L 時，底泥 pH 值與硫酸鹽含量隨時間之變化

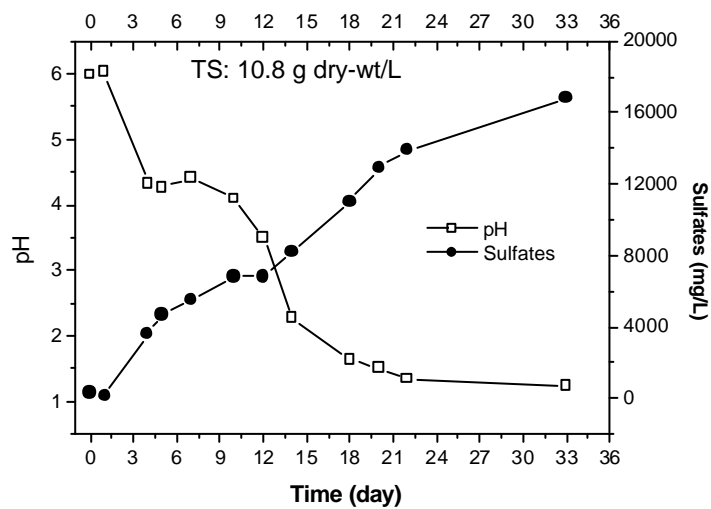


圖 4.6.7 TS 為 10.8 g dry-wt/L 時，底泥 pH 值與硫酸鹽含量隨時間之變化

4.6.4 比較本研究與文獻其他研究中固體物含量對生物淋溶法之影響

如表 4.6.2 所示，本研究結果與 Blais *et al.* (1993c)；Sreekrishnan and Tyagi (1995)；Chen and Lin (2000) 結果一致，在生物淋溶法中不論以原生或純菌種之硫氧化菌或鐵氧化菌進行淋溶試驗時，研究結果皆顯示出當固體物含量增加時重金屬去除效率則隨之下降。

表 4.6.2 比較本研究與文獻其他研究中總固體物含量對生物淋溶效果的影響

文獻來源	處理對象	微生物種類	總固體物含量對重金屬去除效率之影響
Blais <i>et al.</i> (1993c)	污水污泥	原生鐵氧化菌	10 \approx 10-20 > 20 g/L
		原生硫氧化菌	10 > 10-20 > 20 g/L
Sreekrishnan and Tyagi (1995)	污水污泥	硫氧化菌	10 > 22 > 30 > 40 g/L
Chen and Lin (2002)	河川底泥	純菌種硫氧化菌	10 > 20 > 40 > 70 > 100 g/L
本研究	河川底泥	原生硫氧化菌	5.2 > 10.8 > 21.6 \approx 26.5 \approx 32.3 g/L

4.6.5 總固體物含量對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響

總可萃取的鋅、銅和鎳之溶出效率在相同的總固體物含量下比總可萃取的鉻和鉛之溶出效率明顯地較高，而鈷的溶出效率為最低者(如表4.6.3所示)。經生物淋溶後，在不同的總固體物含量下，總可萃取的鋅、銅和鎳之溶出效率並沒有顯著地差異。此結果可能由於在生物淋溶後，底泥溶液最終pH值皆相近之因素所致(圖4.6.1)。

然而，在不同的總固體物含量下總可萃取的鉻、鉛和鈷之溶出效率則有顯著性的差異。在愈低的總固體物含量下，總可萃取的鉻和鉛之溶出效率則愈高。在總固體物含量為5.2 g dry-wt/L時，總可萃取的鉻之溶出效率與

總固體物含量為32.3 g dry-wt/L時之溶出效率差距大約為40 %，即使兩者最終pH值之差距僅有0.51。同樣地，在總固體物含量為5.2 32.3 g dry-wt/L時，總可萃取的鉛之溶出效率之差距也大約為42 %。總可萃取的鈷之溶出效率在不同的總固體物含量下，則無一致性，其溶出效率並無隨著總固體物含量的增加而增加，即不隨著底泥溶液最終pH值的下降而增加；鈷的溶出效率以總固體物含量為5.2 g dry-wt/L的試程為最高(57.9 %)，以總固體物含量為21.6 g dry-wt/L的試程為最低(22.8 %)。

表4.6.3 不同總固體物含量對生物淋溶前後重金屬總可萃取量之變化

Status	TS (g dry-wt/L)	Final pH	TEHMs					
			Ni	Zn	Cu	Pb	Cr	Co
raw sediments		7.30	198.7	1241.5	1087.9	373.6	336.8	5.7
	5.2	1.23	9.2 (95.4 %) ^a	14.1 (98.9 %)	10.8 (99.0 %)	52.0 (86.1 %)	20.4 (93.9 %)	2.4 (57.9 %)
	10.8	1.24	15.8 (92.0 %)	12.9 (99.0 %)	8.1 (99.3 %)	52.1 (86.1 %)	12.9 (96.2 %)	3.0 (47.4 %)
after bio- leaching	21.6	1.44	19.3 (90.3 %)	46.0 (96.3 %)	74.4 (93.2 %)	198.1 (49.5 %)	63.5 (64.3 %)	4.4 (22.8 %)
	26.5	1.46	17.7 (91.1 %)	45.4 (96.3 %)	106.9 (90.2 %)	210.3 (43.7 %)	63.6 (64.3 %)	2.6 (54.4 %)
	32.3	1.74	32.9 (83.4 %)	70.3 (94.3 %)	62.9 (94.2 %)	210.0 (43.8 %)	151.1 (55.1 %)	3.0 (47.4 %)

^a: 淋溶後之溶出量佔原底泥中 TEHM 之比例

4.6.6 總固體物含量對生物淋溶後重金屬鍵結型態變化之影響

如圖4.6.8所示，除了鎳以外，在淋溶前後重金屬之分佈變化皆有明顯之差異。底泥溶液pH值也許是一個重要的影響因素，當在原始底泥溶液之弱酸性(pH 6.0)下，底泥中重金屬各鍵結型態百分比與在淋溶後底泥溶液在強酸性(pH1.23-1.74)下之各鍵結型態百分比出現明顯地不同。在原始底泥中錳氧化物為較弱之鍵結位置，但經生物淋溶後，錳氧化物成為一個相對比較強之鍵結位置。

鉛在原始底泥中主要與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物鍵結，但在生物淋溶後，則主要與錳氧化物及碳酸鹽鍵結。當總固體物含量較高時(即經淋溶後之底泥溶液最終pH值較大時)，鉛與碳酸鹽之鍵結百分比比較低；然而，鉛與錳氧化物之鍵結百分比則比較高。然而，當總固體物含量從32.3 g dry-wt/L減少至5.2 g dry-wt/L時(即經淋溶後之底泥溶液最終pH值從1.74下降至1.23)，主要與鐵氧化物之鍵結則逐漸地轉變至與碳酸鹽之鍵結。鉛在淋溶前後，與碳酸鹽之鍵結百分比並沒有顯著性的差異，但在生物淋溶後，與錳氧化物之鍵結百分比上則明顯增加。

鈷在原始底泥中主要與碳酸鹽、鐵氧化物與有機物鍵結，但在淋溶後，則主要與可交換態與碳酸鹽鍵結；淋溶後，鈷與鐵氧化物與有機物之鍵結百分比明顯地減少，但是與可交換態及碳酸鹽鍵結百分比則增加；在總固體物含量為10.8、21.6及26.5 g dry-wt/L的試程中，主要與鐵氧化物與有機物之鍵結量則逐漸地轉變至與碳酸鹽鍵結。在不同總固體物含量的試程中，除了含量為32.3 g dry-wt/L的試程外，鈷與可交換態之鍵結百分比隨著總固體物含量的增加而增加。

鋅在原始底泥中主要與鐵氧化物及有機物之鍵結，但在生物淋溶後，則主要與鐵氧化物及錳氧化物鍵結。在淋溶後，鋅與可交換態、碳酸鹽及錳氧化物之鍵結百分比明顯增加，但是與鐵氧化物及有機物之鍵結百分比

則減少。鋅與鐵氧化物之鍵結百分比隨著總固體物含量增加而減少；反之，鋅與錳氧化物之鍵結百分比則隨著總固體物含量增加而增加，亦即，當總固體物含量從5.2 g dry-wt/L增加至32.3 g dry-wt/L時，主要與鐵氧化物之鍵結百分比逐漸地減少，轉而增加與錳氧化物之鍵結百分比。研究結果也顯示，當底泥溶液最終pH值從1.74下降至1.23時，其鉛與鋅之錳氧化物鍵結百分比則隨之減少。

銅在淋溶前，主要與有機物鍵結，淋溶後則與有機物及錳氧化物之鍵結。經淋溶後，銅與有機物之鍵結百分比隨著總固體物含量增加而增加；反之，銅與錳氧化物之鍵結百分比則在不同的總固體物含量下其鍵結百分比幾乎差不多。鉻在淋溶前，主要與鐵氧化物鍵結，但在淋溶後，在較高的總固體物含量下則主要與鐵氧化物及有機物鍵結；在較低的總固體物含量下則主要與鐵氧化物及錳氧化物鍵結。鉻與有機物之鍵結百分比隨著總固體物含量增加而增加，此現象也出現在銅鍵結型態變化上。此結果顯示，當底泥溶液最終pH值從1.74下降至1.23時，鉻與銅之有機物鍵結百分比會隨之減少，鎳在淋溶前後，除了可交換態的鎳以外，其他各鍵結百分比之變化並無顯著性之差異，可交換態的鎳之鍵結百分比會隨著總固體物含量增加而減少。事實上，各種重金屬從可交換態之鍵結位置上釋出相當地容易，在較低的總固體物含量下，經淋溶後之底泥中剩餘的鎳將如同其溶出效率一般，仍具有較高之釋出可能性。

此結果顯示，在不同的總固體物含量下，生物淋溶前後不同之重金屬都擁有一個別的鍵結行為。

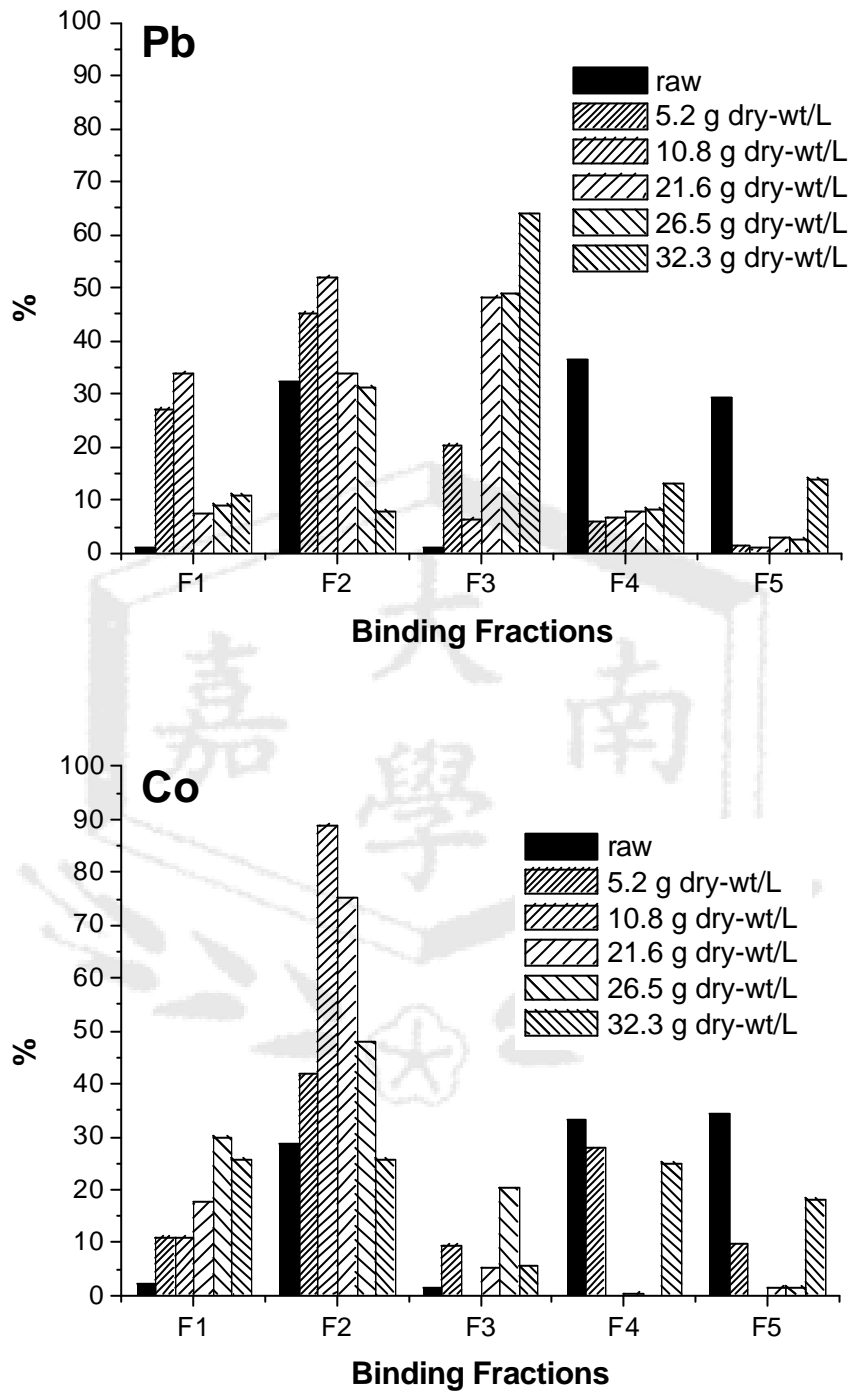


圖 4.6.8 在不同的總固體物含量下，重金屬各鍵結型態分佈之變化

(F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；
F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

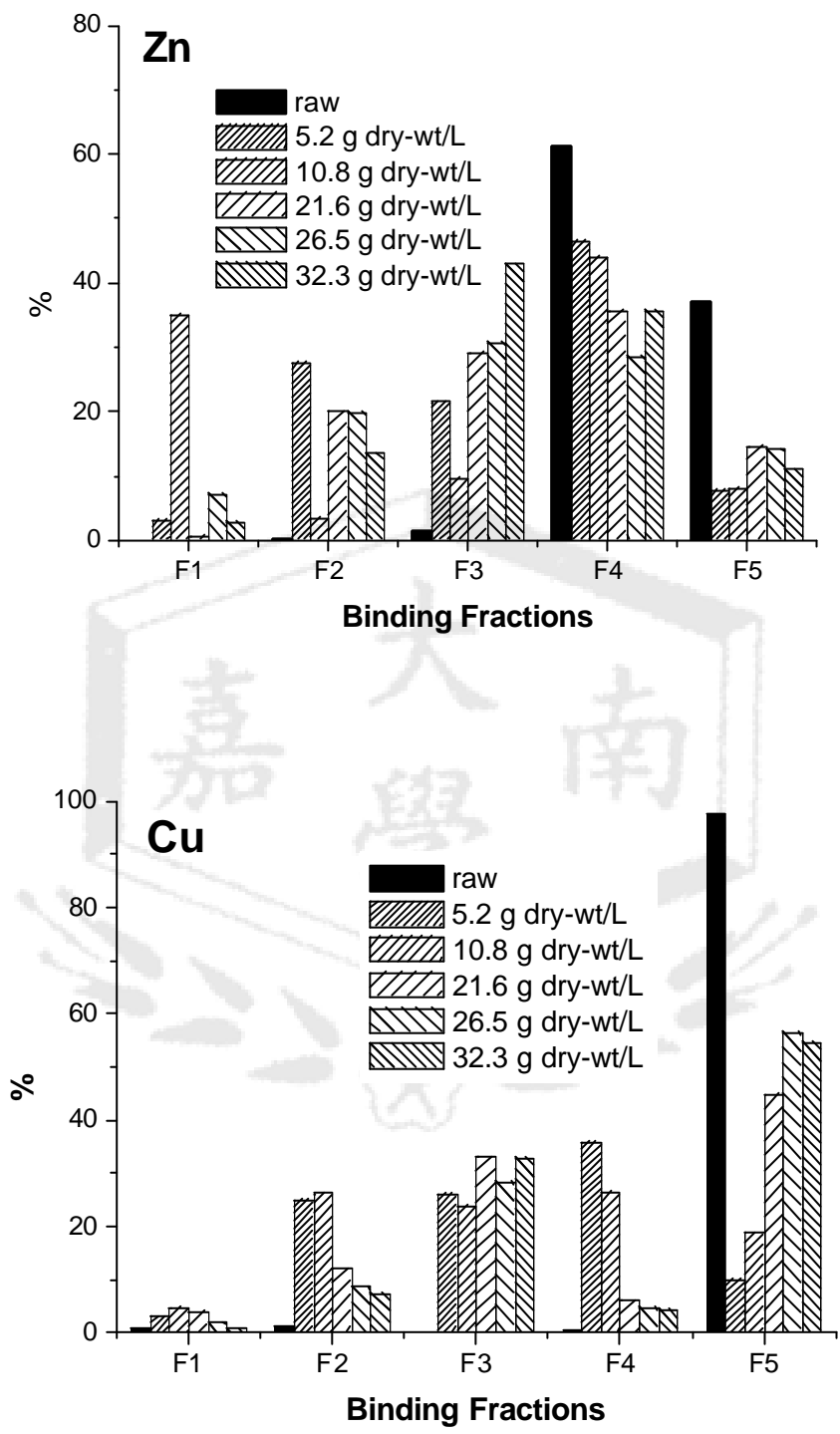


圖 4.6.8 在不同的總固體物含量下，重金屬各鍵結型態分佈之變化(續)
 (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；
 F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

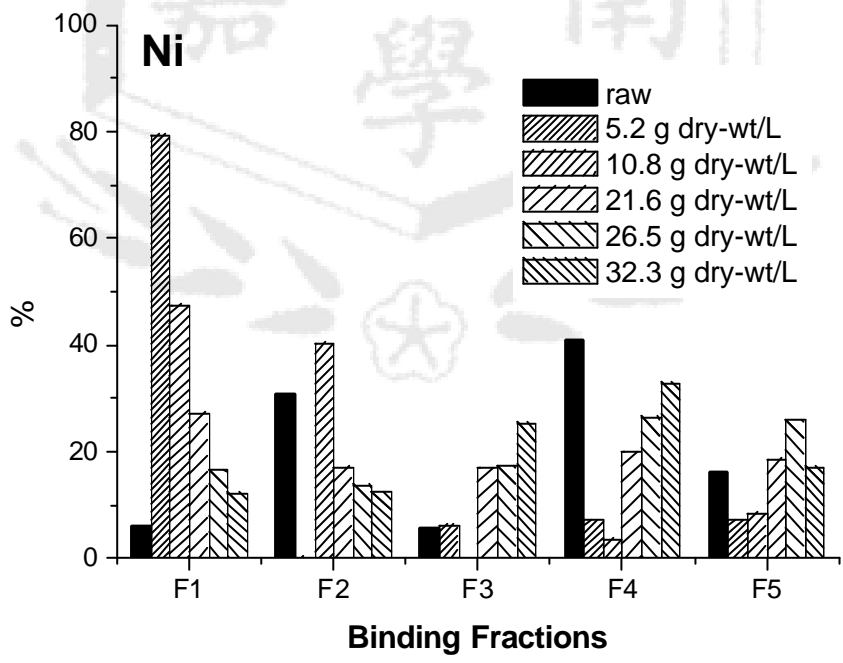
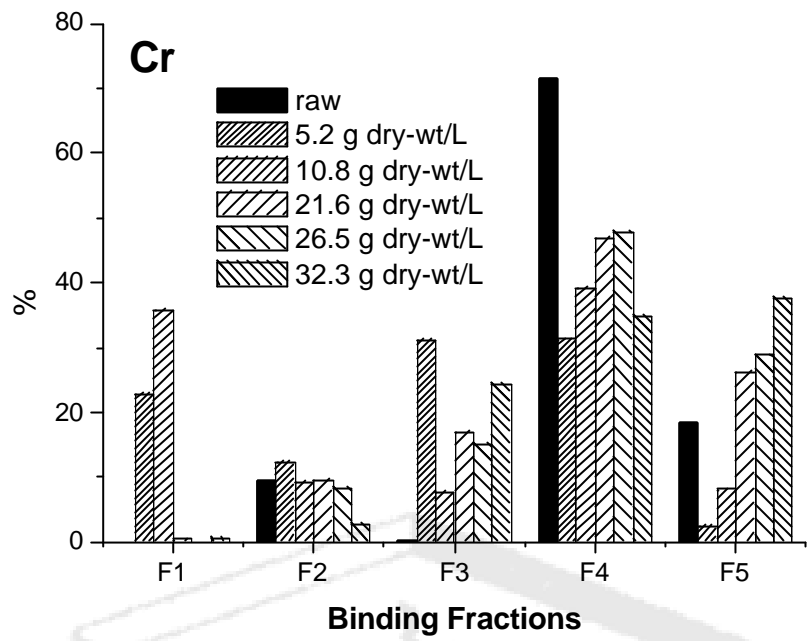


圖 4.6.8 在不同的總固體物含量下，重金屬各鍵結型態分佈之變化(續)
 (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；
 F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

4.7 溫度對硫氧化菌淋溶效果之影響

本節將探討溫度對以二仁溪底泥中所馴養之原生硫氧化菌淋溶二仁溪底泥中重金屬之影響 表 4.7.1 為本節生物淋溶試驗中實驗控制條件之參數

表4.7.1 不同溫度之生物淋溶試驗中控制條件參數

Run No.	Temp. ()	Total solids (g/L)	Sulfur added (g S/L)	Inoculated	Inoculum dosage (%, v/v)
T-1	25.0	26.02	None	No	None
T-2	25.0	26.02	5.16	No	None
T-3	25.0	26.02	5.16	Yes	2.0
T-4	37.0	26.02	5.16	Yes	2.0
T-5	55.0	26.02	5.16	Yes	2.0

4.7.1 溫度對底泥pH值變化之影響

在三種不同控制溫度(25.0 , 37.0 和 55.0)下的生物淋溶試驗中，溫度的變化對生物淋溶過程中底泥溶液 pH 值變化之影響，如圖 4.7.1 所示。在 25.0 (室溫)條件下，底泥溶液起始 pH 值為 5.9 經過 5 天後，pH 值隨著時間的增加而逐漸緩慢下降；至第 42 天後下降至 pH1.4；在 37.0 (中溫)條件下，底泥溶液起始 pH 值為 5.8 在第 5 天後 pH 值上升至 7.6，隨後，底泥溶液 pH 值急遽下降；至第 14 天時 pH 值降至約 1.4 左右，然後一直維持穩定 pH 值至試程結束後(42 天)。然而，在 55.0 (高溫)條件下，底泥溶液起始 pH 值為 6.6，至第 5 天時已達到穩定的 pH 值(pH4.9 左右)。直到試程結束(42 天)，pH 值並無太大之變化。在三種不同控制溫度(25.0 , 37 和 55.0)下，第 0 天至第 5 天之間初期 pH 值也有上升之趨勢，與

本研究之前述結果相符。

生物淋溶程式中以直接機制和間接機制之理論用來解釋pH值和硫酸鹽含量在生物淋溶過程中的變化(Tyagi *et al.*, 1993)。在25.0 與37.0 條件下，生物淋溶過程中顯示兩種機制都存在；硫氧化菌氧化硫化物形成硫酸鹽時，同時釋出質子，因而促使底泥溶液pH值的下降，進而溶出底泥中重金屬。

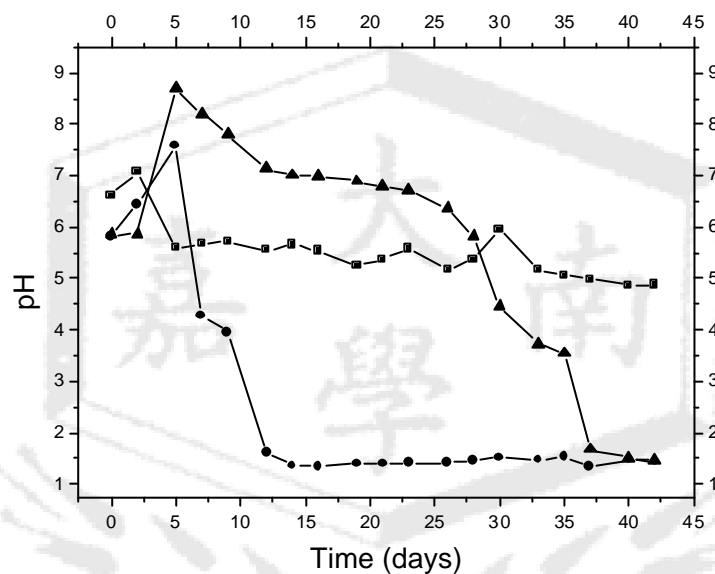


圖4.7.1 溫度對生物淋溶過程中底泥pH值變化之影響
(:37.0 ; :25.0 ; :55.0)

在55.0 時，底泥溶液pH值(圖4.7.1)，類似於在25.0 及沒有接種體與沒有添加基質的條件下淋溶試驗時之pH值變化(圖4.7.2)。由此結果顯示，在此溫度下微生物生長可能受到抑制，而無法顯現氧化基質並且釋出質子的能力。在沒有接種體及沒有硫基質的添加試程中(試程A) (圖4.7.2)，底泥溶液因沒有獲得硫氧化菌氧化硫化物所釋出之質子卻又受到底泥之強大緩衝能力或鹼性物質自底泥中釋出之影響，使得試程A中底泥溶液pH值沒有如

同在其他試程中呈現的底泥溶液pH值後續的下降，而維持相當穩定的pH值至試程結束。在55.0 的條件下也可以發現底泥溶液由pH6.6微幅下降至pH5.5後又維持相當穩定的pH值至試程結束。顯示，在此溫度下並沒有硫氧化菌氧化硫代硫酸鹽產生硫酸，以及形成硫酸鹽的過程中伴隨著質子釋出之間接機制的作用(圖4.7.1)。

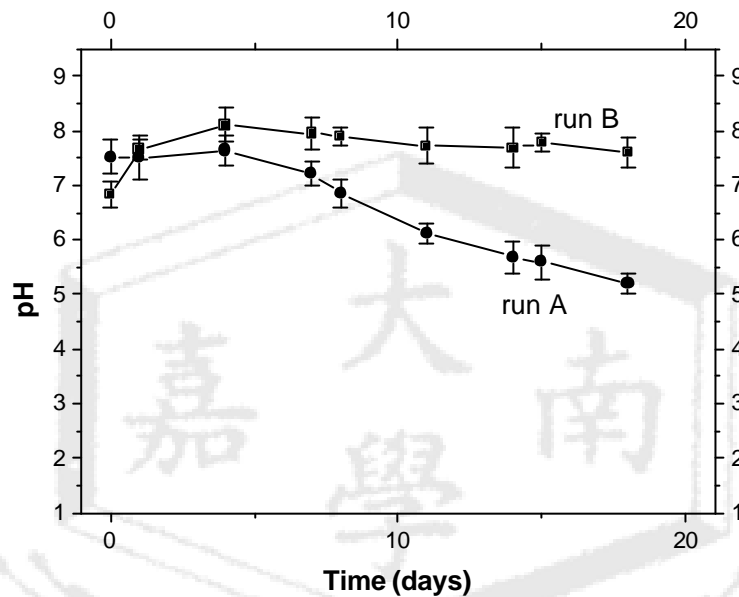


圖4.7.2 在沒有接種體的生物淋溶試驗中，底泥pH值的變化 (25.0 ；試程 A ():沒有添加硫基質；試程 B ():有添加硫基質)

4.7.2 溫度對底泥氧化還原電位變化之影響

在三種不同控制溫度(25.0 ， 37.0 和 55.0)下生物淋溶試驗中，溫度的變化對底泥溶液中氧化還原電位(ORP)之影響結果，如圖 4.7.3 所示。在淋溶後第 0 天至第 16 天之間，在 37.0 條件下 ORP 明顯地比在其他兩組溫度條件(25.0 及 55.0)下為較高。尤其，當淋溶 7 天後，即顯著地逐漸拉大與其他兩組溫度(25.0 及 55.0)之差距。在第 16 天時達到最大值約+600 mV 後一直維持穩定值至試程結束(42 天)。由此結果顯

示，在 37.0 時，底泥溶液中電子接受著(氧化態物質)較其他兩試程多。

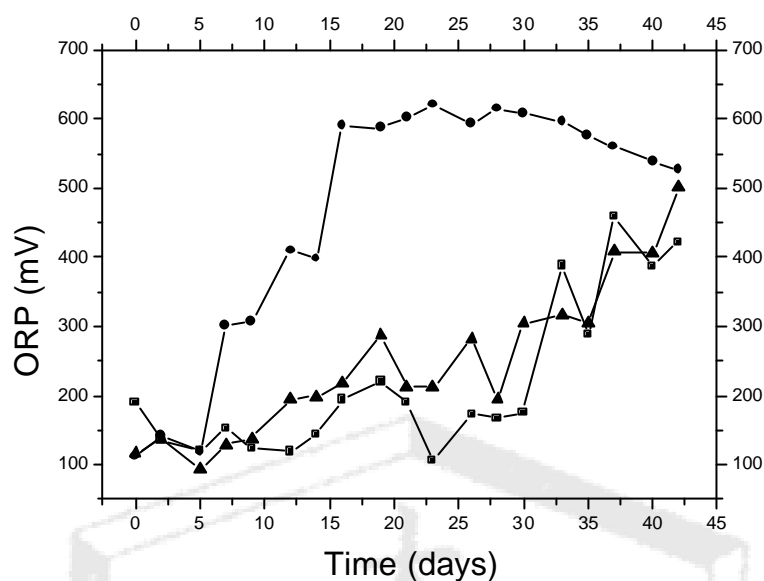


圖 4.7.3 溫度對生物淋溶過程中底泥氧化還原電位變化之影響
(:37.0 ; :25.0 ; :55.0)

4.7.3 溫度對底泥硫酸鹽含量變化之影響

在三種不同控制溫度(25.0 , 37.0 和 55.0)下生物淋溶試驗中，溫度的變化對底泥溶液中硫酸鹽含量變化之影響結果，如圖 4.7.4 所示。在淋溶第 0 天至第 16 天之間，37.0 條件下硫酸鹽濃度明顯地比在其他兩組溫度條件(25.0 及 55.0)時為高。在 37.0 時，第 16 天後硫酸鹽濃度大約為 17,000 mg/L，然而在 25.0 和 55.0 時硫酸鹽濃度大約僅有 4,000 至 5,000 mg/L。由此結果可知，在三種不同控制溫度(25.0 , 37.0 和 55.0)之下的生物淋溶試驗中硫氧化菌氧化硫化物之活性只有在 37.0 時最明顯。

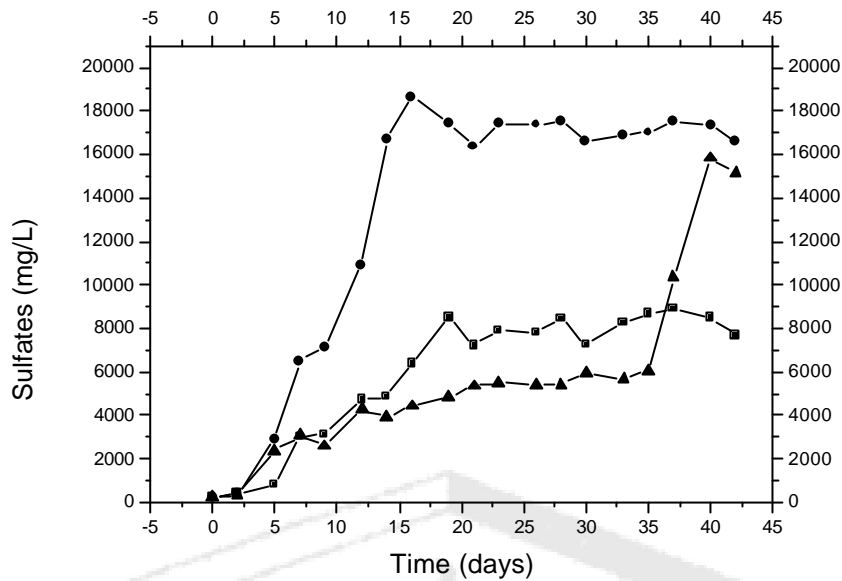


圖4.7.4 溫度對生物淋溶過程中底泥硫酸鹽含量變化之影響
 (:37.0 ; :25.0 ; :55.0)

4.7.4 比較本研究與文獻其他研究中溫度對生物淋溶法之影響

研究結果顯示與 Ahonen and Tuovinen (1991); Blais *et al.* (1993a); Tyagi *et al.* (1996); Anderson *et al.* (1998)結果一致(表 4.7.2), 以硫或硫代硫酸鹽作為基質的生物淋溶法程式中重金屬之去除率在 38 下其去除效率隨著溫度的增高而增加; 但在超過 40 以上時則去除率顯著減少。在超過 40 時其去除率之減少很可能由於微生物生長受到抑制作用導致於其去除效率不高。然而, 在以鐵作為基質的生物淋溶程式中, 發現在 42 時重金屬之去除效率最高(Ahonen and Tuovinen, 1991)。

表 4.7.2 比較本研究與文獻其他研究中溫度對生物淋溶效果的影響

文獻來源	處理對象	反應機制	溫度對重金屬去除效率之影響
Ahonen and Tuovinen (1991)	硫化礦物	氧化硫化礦物	37 > 28 > 19 > 16 > 13 > 10 > 7 > 4
Blais <i>et al.</i> (1993a)	污水污泥	氧化亞鐵	42 > 35 > 28 > 21 > 14 > 7
		氧化元素硫	28 > 35 > 21 > 14 > 7 > 42
Tyagi <i>et al.</i> (1996)	污水污泥	氧化元素硫	30 > 10
Anderson <i>et al.</i> (1998)	暴雨底泥	氧化亞鐵	38 > 33 > 28 > 23 > 45
本研究	河川底泥	氧化硫代硫酸鹽	37 > 25 > 55

4.7.5 溫度對總可萃取重金屬(TEHM)溶出效率之影響

除了鉛以外，其他重金屬從各鍵結位置之溶出量佔 TEHM 之比率在 37.0 時最高，25.0 時溶出率稍差，而在 55.0 時之溶出效率則明顯最差(表 4.7.3)。在 37.0 時，鎳、鋅、銅和鉻的溶出效率可達 90 % 以上。然而，鉛之溶出率僅達 60.4 %，比在 55.0 時之溶出效率並不會高出太多。在 25.0 時，鎳、鋅、銅和鉻之溶出效率與在 37.0 時之溶出率差不多，但是鈷和鉛的溶出率則有較明顯之差異。然而，在 55.0 時，六種重金屬之溶出率以鎳的溶出效率(72.8 %)為最高，鈷的溶出效率(31.2 %)則最低。在三種不同控制溫度下，發現鉛與鈷皆為最不易溶出之金屬，此結果發現與 Tyagi *et al.* (1990, 1997)研究結果相似。

除了鉛以外，其他重金屬佔TEHM之溶出效率的最理想溫度皆為37。TEHM的平均溶出效率之高低次序為鎳> 鋅> 銅> 鉻>> 鈷> 鉛。

研究結果顯示，鎳與鋅為較容易從底泥中溶出之金屬，此結果與Blais *et al.* (1993); Tyagi *et al.* (1996); Anderson *et al.* (1998)。然而，此結果與Ahonen

and Tuovinen (1991)之研究結果不同(表4.7.4)。Ahonen and Tuovinen (1991)從礦砂中溶出重金屬之研究發現銅為較容易溶出之金屬。此外，Blais *et al.* (1993a)與Tyagi *et al.* (1996)也發現鎳能有效地從河川底泥中溶出，但鎳從污水廠之污泥中溶出效率卻比鋅、銅、鉻為之較少。鉛則為污泥中溶出效率中最差之重金屬(Tyagi *et al.*, 1996)，此結果與我們研究結果一致。然而，Anderson *et al.* (1998)研究發現暴雨沈降之底泥中鉛的溶出率比銅與鉻之溶出效率更好。

在本研究中，去除效率以佔總可萃取性重金屬之百分比(即不包括底泥中殘餘態之金屬)表示，而在比較其他研究中(在表 4.7.4 中引用)其重金屬之去除效率以佔金屬總量的百分比表示。

表4.7.3 在不同溫度下，生物淋溶前後重金屬總可萃取量之變化

Status	TEHM _s					
	Ni	Zn	Co	Cu	Pb	Cr
	(mg/ kg)					
raw sediments	198.7	1241.5	5.7	1087.9	373.6	336.8
after bioleaching						
25.0	7.3 (96.3%) ^a	34.5 (97.2%)	1.7 (69.8%)	46.2 (95.8%)	132.2 (56.6%)	22.2 (93.4%)
37.0	4.3 (97.8%)	30.8 (97.5%)	1.3 (77.1%)	23.7 (97.8%)	148.1 (60.4%)	14.0 (95.9%)
55.0	54.0 (72.8%)	571.8 (23.9%)	3.9 (31.2%)	540.7 (50.3%)	196.2 (47.5%)	126.8 (62.4%)

^a: 淋溶後之溶出量佔原底泥中 TEHM 之比例

表 4.7.4 比較本研究與文獻其他研究中溫度對重金屬去除效率之影響

文獻來源	處理對象	反應機制	重金屬去除效率
Ahonen and Tuovinen (1991)	硫化礦物	氧化硫化礦物	Zn > Ni > Co > Cu (37)
Blais <i>et al.</i> (1993a)	污水污泥	氧化亞鐵	Cu、Zn > Ni、Cd (42)
		氧化元素硫	Zn > Cu > Cd、Ni (28)
Tyagi <i>et al.</i> (1996)	污水污泥	氧化元素硫	Zn > Cu > Cd > > Ni、Pb (30)
Anderson <i>et al.</i> (1998)	暴雨底泥	氧化亞鐵	Zn > Pb > Cu > > Cr (38)
本研究	河川底泥	氧化硫代硫酸鹽	Ni, Zn, Cu > Cr > Co, Pb (37)

4.7.6 溫度對生物淋溶前後重金屬鍵結型態變化之影響

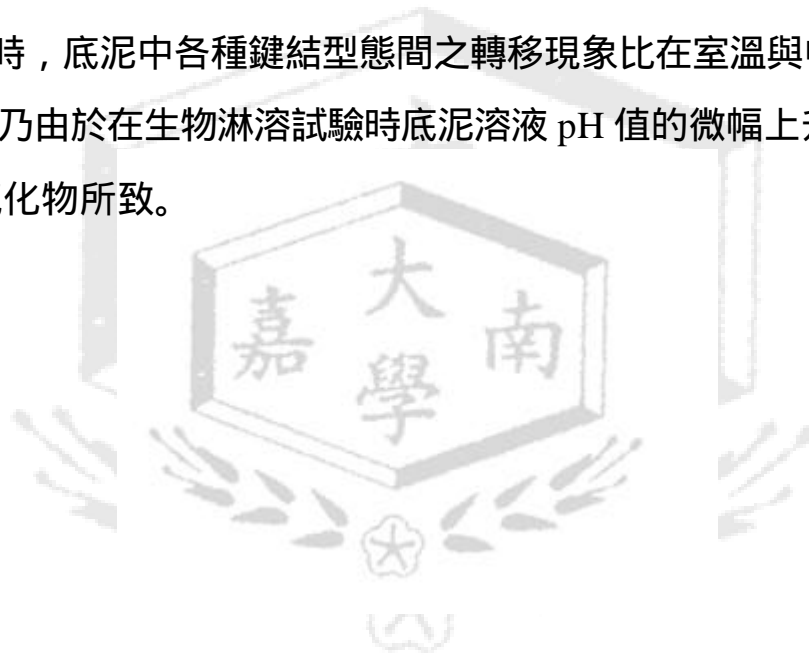
溫度變化對生物淋溶前後各種重金屬鍵結型態變化之影響如圖4.7.5所示。其結果顯示，在生物淋溶過程中溫度對重金屬鍵結型態之變化有顯著性的影響。

鉛在淋溶前，主要與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物之鍵結，但在淋溶後，則主要與錳氧化物鍵結(25.0 及37.0)，尤其在55.0 時因去除率低，因此與錳氧化物鍵結的殘餘量也特別高(約145 mg/kg)。銅在淋溶前，絕大多數與有機物鍵結(約1000 mg/kg)，淋溶後與有機物鍵結量明顯降低。在55.0 之下剩為300 mg/kg左右；37.0 約剩5 mg/kg左右；25.0 下剩為9 mg/kg左右。但是，淋溶後與錳氧化物鍵結量卻明顯增加，特別是在55.0 條件下與錳氧化物鍵結量約200 mg/kg。此種鍵結型態部分之轉移現象也出現在鋅和鉻的鍵結型態變化上。鋅和鉻在淋溶前，主要與鐵氧化物及有機

物鍵結，但在55.0 條件下，部分轉移至淋溶後與錳氧化物鍵結。此外，類似鍵結型態重新分佈之現象也發生在鎳與鈷鍵結型態變化上，鎳與鈷在淋溶前，主要與鐵氧化物、碳酸鹽及有機物之鍵結，但在55.0 下淋溶後則轉而主要與錳氧化物鍵結。

錳氧化物鍵結在淋溶前其鍵結量很小，但在淋溶後其鍵結量明顯地增多。在 55.0 時，六種重金屬各鍵結型態間之重新分佈現象最為明顯。在此高溫條件下，因總可萃取重金屬之去除效率低，導致於殘餘鍵結量特別高。

在高溫時，底泥中各種鍵結型態間之轉移現象比在室溫與中溫條件下特別顯著，此乃由於在生物淋溶試驗時底泥溶液 pH 值的微幅上升及形成多樣化的亞錳氧化物所致。



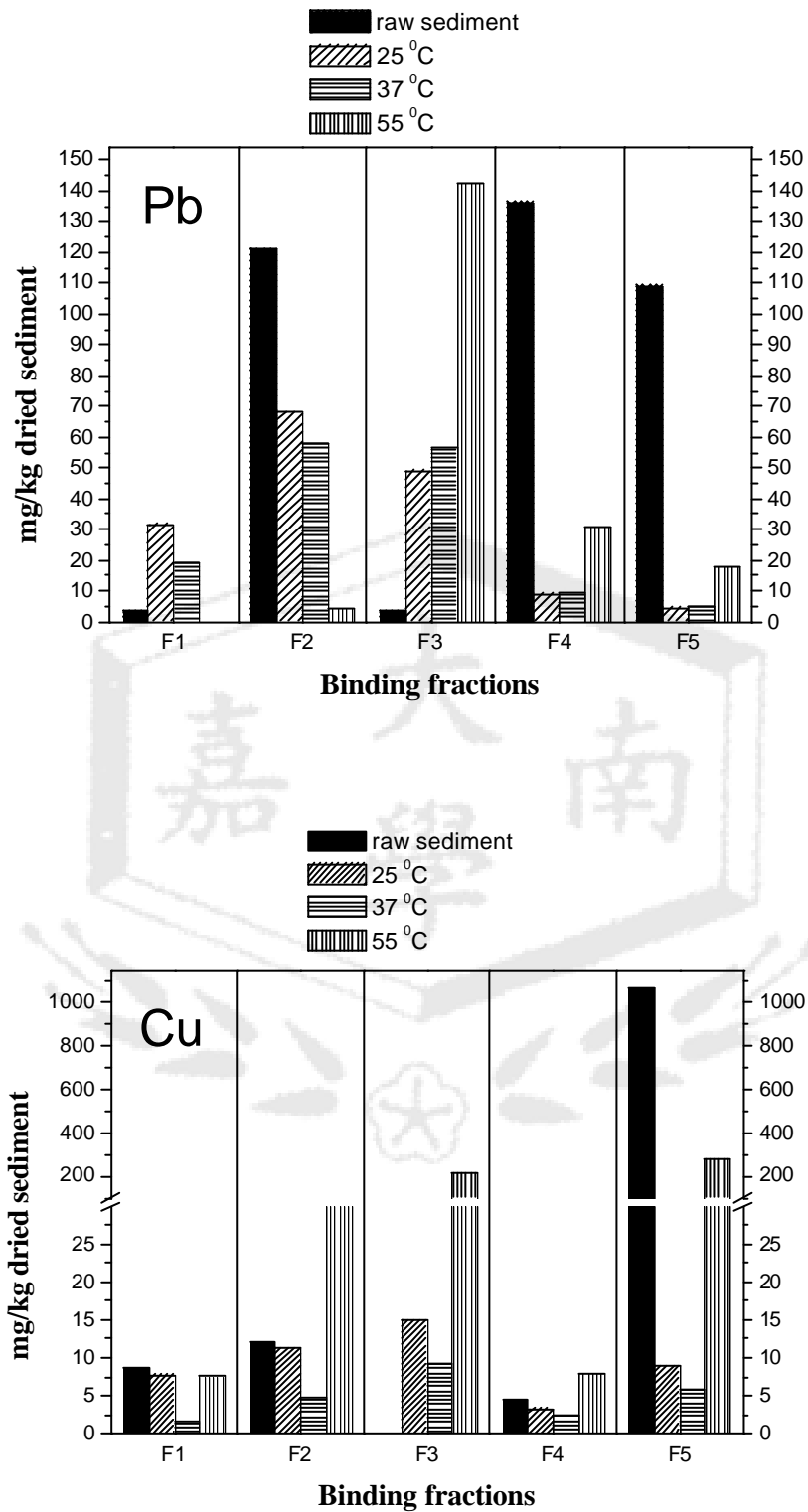


圖 4.7.5 溫度變化對生物淋溶前後各種重金屬鍵結型態變化之影響

(F1:可交換態 ; F2:與碳酸鹽鍵結態 ; F3 與錳氧化物鍵結態 ;
 F4 與鐵氧化物鍵結態 ; F5 與有機物鍵結態)

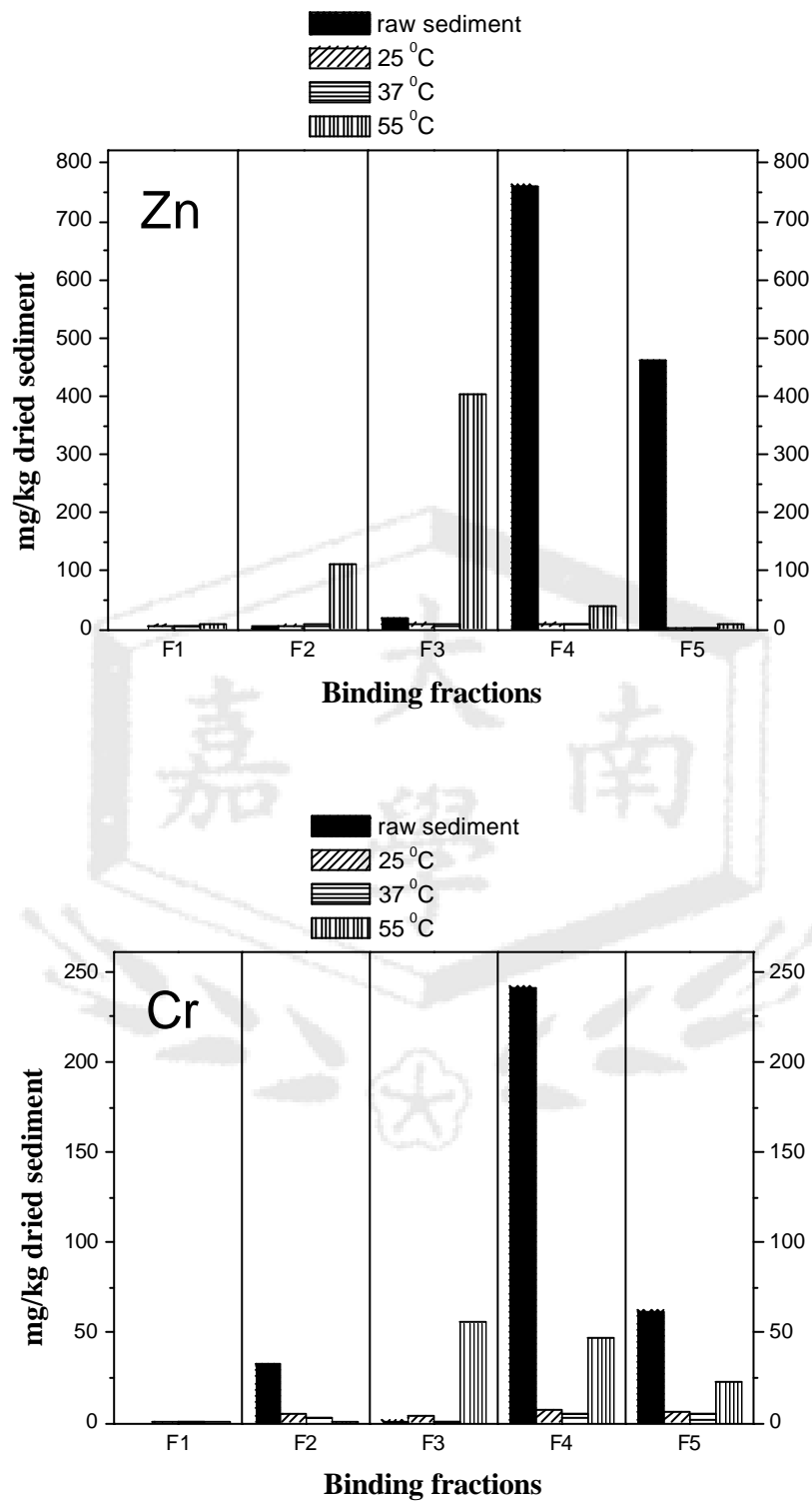


圖 4.7.5 溫度變化對生物淋溶前後各種重金屬鍵結型態變化之影響(續)
 (F1:可交換態 ; F2:與碳酸鹽鍵結態 ; F3 與錳氧化物鍵結態 ;
 F4 與鐵氧化物鍵結態 ; F5 與有機物鍵結態)

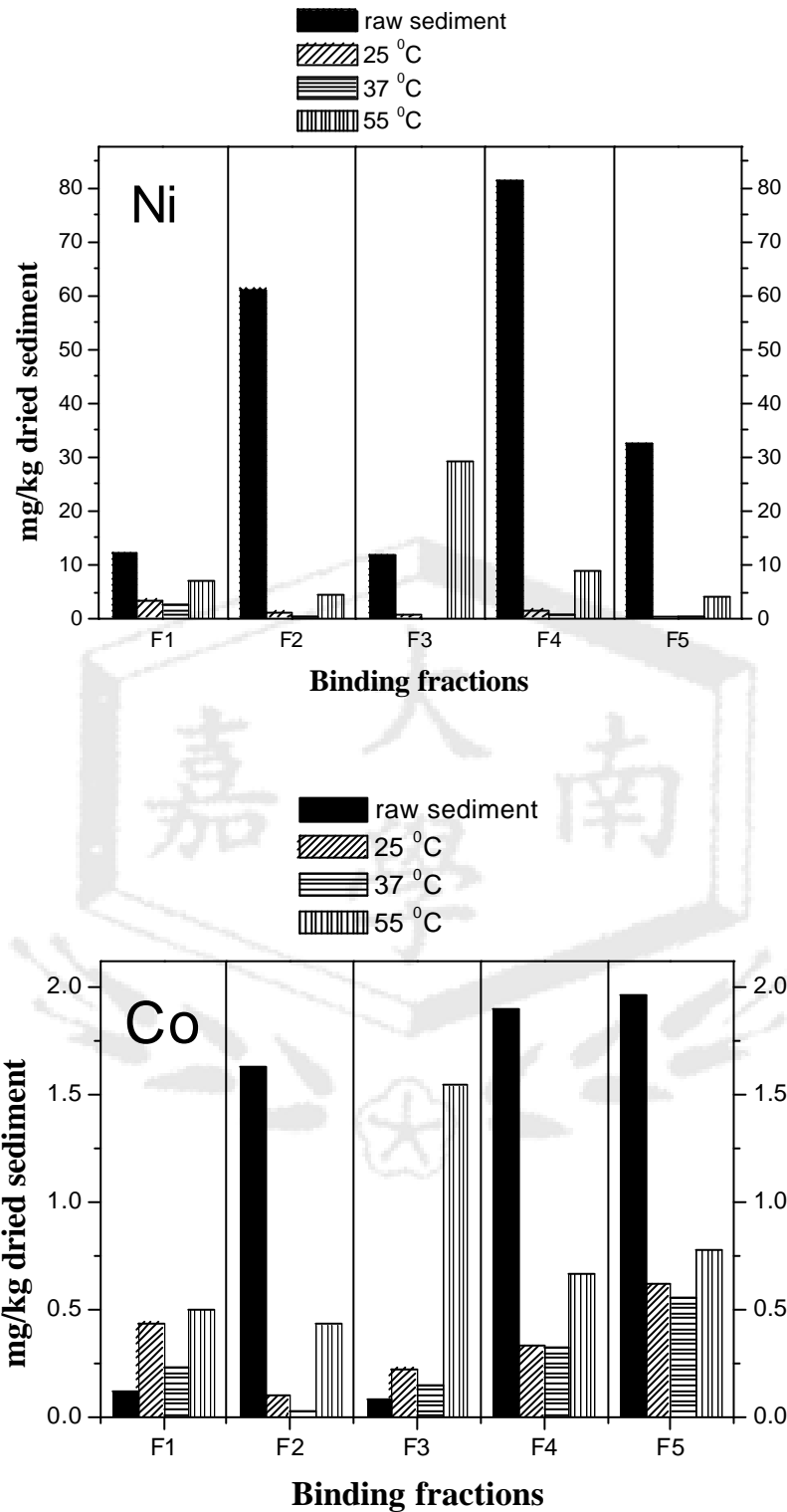


圖 4.7.5 溫度變化對生物淋溶前後各種重金屬鍵結型態變化之影響(續)
 (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；
 F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)

第五章 結論

本研究藉由二仁溪底泥中所馴養出之原生硫氧化菌在各種控制條件下(包括基質與接種體的添加、接種百分比、基質濃度、總固體物濃度、溫度)進行生物淋溶底泥中重金屬之試驗，得到以下結論：

1. 本研究發現二仁溪底泥中所馴養出之原生硫氧化菌可將底泥中額外添加之硫代硫酸鈉氧化形成硫酸鹽時，同時釋出質子(H^+)，進而達到可將底泥中重金屬溶出之程度。
2. 也藉由逐步萃取分析程序，對於各種金屬於不同的淋溶條件下之複雜的鍵結型態分佈情形，已有比較清楚的探索。
3. 在硫與接種體的添加的生物淋溶試驗中，接種體對底泥溶液 pH 值降低之影響能力比添加硫的影響能力為高。
4. 在基質與接種體的添加之試程中，研究結果發現總可萃取重金屬(TEHM)之溶出效率與底泥溶液最終 pH 值有明顯的相關性。底泥溶液最終 pH 值愈低，其總可萃取重金屬之溶出效率愈高。總可萃取的鋅、銅、鎳、鉻和鈷之溶出效率皆可達 90 % 以上，而總可萃取的鉛之溶出效率最低，僅為 68.0 %。鉛雖然溶出效率並不高，但在較高的 pH 值下，鉛較其他重金屬容易以生物淋溶法自底泥中被溶出。
5. 高接種百分比僅能使 pH 值下降速率增加，但最終穩定 pH 值仍然與較低接種百分比時之最終穩定 pH 值相同。

6. 總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻之溶出效率在不同的接種百分比之下並無明顯地差異,但比鉛和鈷之溶出率為高。
7. 當基質濃度小於 4.80 g S/L 時,隨著基質濃度增加,底泥溶液之最終 pH 值也隨之降低。但當基質濃度大於 4.80 g S/L 時,隨著基質濃度增加,底泥溶液之最終 pH 則隨之上升。
8. 底泥中總固體物(TS)含量可表示為底泥中之緩衝能力。研究結果顯示,當總固體物含量增加時,底泥溶液 pH 值之下降速率愈小。
9. 研究結果指出,總可萃取的鋅、銅和鎳之溶出效率在相同的總固體物含量下比鉻和鉛之溶出效率明顯地較高,以鈷的溶出效率為最低。而在不同總固體物含量下總可萃取的鋅、銅和鎳之溶出效率並沒有顯著地差異。
10. 硫氧化菌氧化活性在 37.0 °C 時最明顯,底泥溶液 pH 值可降至最低。在 55.0 °C 下,微生物生長可能受到抑制,而無法顯現氧化基質及釋出質子的能力。
11. 在 37.0 °C 時,總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻的溶出效率可達 90 % 以上。然而,鉛之溶出率僅達 60.4 %,並不會比在 55.0 °C 時之溶出效率高很多。在 25.0 °C 時,總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻之溶出效率與在 37.0 °C 時之溶出率差不多,但是鈷和鉛的溶出率則有較明顯之差異。
12. 生物淋溶過程中溫度對重金屬鍵結型態之變化有顯著性的影響。錳氧化

物在淋溶前其鍵結量很小，但在淋溶後其鍵結相對比例明顯地增大。在 55.0 時，重金屬的各鍵結型態間之重新分佈現象最為明顯，在此高溫條件下，因總可萃取重金屬之去除效率低，導致於殘餘鍵結量較高。此種鍵結型態部分之轉移現象也出現在其他金屬的鍵結型態變化上。



第六章 建議與未來方向

經由研究發現，未來可繼續探討的課題如下：

1. 在生物淋溶程序中底泥溶液最終 pH 值及達到穩定 pH 值所需花費的時間為兩個重要的因素，且總可萃取重金屬的溶出效率也與底泥溶液最終 pH 值有關；因此，未來可結合本研究中各種最佳操作條件評估對生物淋溶試驗之影響，尋求時間更短、最終 pH 值更低之淋溶條件。
2. 本研究中各種操作條件下之生物淋溶試驗僅為批次試驗，未來可進行連續式反應槽試驗。
3. 以生物淋溶方法處理河川底泥中重金屬時，在 pH 值 2.0 以下時，銅、鋅、鎳、鉻的溶出效率在 90 % 以上，鈷的溶出效率約為 80 %，鉛的溶出效率則約為 60 %，未來可研究如何提高鉛之溶出效率。
4. 本研究發現經生物淋溶後重金屬各鍵結型態間有重新分佈之現象，未來可進一步探討何種原因造成重金屬各鍵結型態間之重新分佈現象。
5. 探討生物淋溶處理前後，底泥顆粒物化性質之變化。
6. 探討在生物淋溶處理重金屬污染之底泥時，有機污染物(如 PAH)伴隨釋出的可能性及行為。
7. 探討 *Thiobacillus thiooxidans* 及 *Thiobacillus thioparus* 於生物淋溶過程中生化特性之變化。

第七章 參考文獻

黃檀溪，土壤細菌的生態與分離，國立教育資料館主編，第 65-68 頁，台北 (1978)。

陳靜生，水環境化學，曉園出版社，台北(1992)。

Adams W.J., Kimerle R.A. and Barnett Jr. J.W. " Sediment quality and Aquatic Life Assessment " , Environ. Sci. Technol., 26, pp.1864-1875, 1992.

Ahonen L., Tuovinen O.H. " Temperature effects on bacterial leaching of sulfide minerals in shake flask experiments " , Appl. Environ. Microbiol., 57, pp. 38-145, 1991.

Anderson B.C., Brown A.T.F., Watt W.E. and Marsalek J. " Biological leaching of trace metals from stormwater sediments: influential variables and continuous reactor operation " , Wat. Sci. Technol., 38, pp.73-81, 1998.

Belzile n., Lecomte P. and Tessier A. " Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediment " , Environ. Sci. Tech., 23, pp.1015-1020, 1989.

Belzunce-Segarra M.J., Bacon J.R., Prego R. and Wilson M.J. " Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simon inlet, Ria de Vigo, Galicia " ,J. Environ. Sci. Health (A), 32, pp.1271-1292, 1997.

Blais J.F., Tyagi R.D., Auclair J.C. and Lavoie M.C. " Indicator bacteria reduction in sewage sludge by a metal bioleaching process " , Wat. Res., 26 , pp.487-495, 1992a.

Blais J. F., Tyagi R.D., Auclair J.C. " Bioleaching of metals from sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria " , J. Environ. Eng., 118, pp.690-707, 1992b.

Blais J.F., Tyagi R.D., Auclair J.C. and Huang C.P. " Comparison of acid and

- microbial leaching for metal removal from municipal sludge ” , *Wat. Sci. Technol.*, 26, pp.197-206, 1992c .
- Blais J.F., Tyagi R.D. and Auclair J.C. “ Bioleaching of metals from sewage sludge: effects of temperature ” , *Wat. Res.*, 27, pp.111-120, 1993a.
- Blais J.F., Tyagi R.D. and Auclair J.C. “ Bioleaching of metals from sewage sludge: micro-organisms and growth kinetic ” , *Wat. Res.*, 27, pp.101-110, 1993b.
- Bloomfield C. and Pruden G. “ The effects of aerobic and anaerobic incubation on extractability of heavy metals in digested sludge ” , *Environ. Pollut.*, 8, pp.217-232, 1975.
- Boothman W.S. “ Characterization of trace metal associations with polluted marine sediment by selective extraction ” , In : *Chemical and Biological Characterization of Sludges, Sediment, Dredge Spoils, and Dredging Muds*, eds Lichenberg J. J., Winter F. A., Weber C. I. and Fradheim L., American Society Test. Mater. Spec. Tech. Publ., USA, pp.81-92, 1988.
- Boughriet A., Ouddanc B., Fischer J.C., Wartel M. and Leman G. “ Variability of dissolved Mn and Zn in the Seine estuary and chemical speciation of these metals in suspended ” , *Wat. Res.*, 26, pp.1359-1378,1992.
- Campbell P.G., Lewis A.G., Chapman P.M., Crowder A.A., Fletcher N.K., Imber B., Louma S.N., Stokes P.M. and Winfrey M. “ Biological available metals in sediment ” , In : *National Research Council of Canada, NRCC27694*, Québec, Canada, pp.298, 1988.
- Calmano W., Hong J. and Förstner U. “ Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediment affected by pH and redox potential ” , *Wat. Sci. Technol.*, 28, pp.223-235,1993.
- Chartier M. “ Development of a process to remove metals from sediment,

- Master Thesis. INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, Canada, pp.272, 1992.
- Chartier M. and Couillard D. " Biological process: the effect of initial pH, percentage inoculum and nutrient enrichment on the solubilization of sediment bound metals " , *Wat. Air Soil Pollut.*, 96, pp.249-267, 1997.
- Chartier M., Mercier G. and Blais J. F. " Partitioning of trace metals before and after biological removal of metals from sediment " , *Wat. Res.*, 35, pp. 1435-1444, 2001.
- Chen S.Y. and Lin J.G. " Factors affecting bioleaching of metal contaminated sediment with sulfur-oxidizing bacteria " , *Wat. Sci. Technol*, 41, pp.263-270, 2000.
- Chen S.Y. and Lin J.G. " Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH " , *Chemosphere*, 44, pp.1093-1102, 2001.
- Chen S.Y., Chiu Y.C., Chang P.L. and Lin J.G. " Assessment of recoverable forms of sulfur particles used in bioleaching of cotaminated sediments " , *Wat. Res.*, 37, pp.450-458, 2003.
- Cornwell D.A., Westernmoff G.P. and Cline G.C. " Batch feasibility testing of heavy metals removal from wastewater sludge with liquid-ion exchange " , *Proc. Mid. Atlantic Waste Conf.*, 12 Tm Bucknell Univ., Lewisburg, PA, July13-15, pp.111-119, 1980.
- Couillard D. and Mercier G. " Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge-bioreactors comparasion " , *Environ. Pollut.*, 66, pp.237-253, 1990.
- Couillard D. and Chartier M. " Removal of metals from aerobic sludges by Biological solubilization in batch reactors " , *J. Biotech.*, 20, pp.163-180, 1991.
- Couillard D. and Chartier M. " Biological removal of metals from sediment: the

- influence of the energy substrate, the solid content and the temperature ” , Environ. Technol., 14, pp.919-930, 1993.
- Couillard D., Chartier M and Mercier G. “ Removal of Cd, Cu, Mn and Zn from metal laden sediments by biological solubilization, Rev. Sci. Eau., 7, pp.251-268, 1994.
- Couillard D. and Mercier G. “ Optimal residence time (in CSTR and Airlift Reactor) for bacterial leaching of metals from sewage sludge, Wat. Res., 25, pp.211-218, 1991.
- Damian S. “ Developing National Sediment Quality Criteria ” , Environ. Sci. Technol., 22, pp.1256-1261, 1988
- Environment Canada. “ Plan d'utilisation des matériaux dragués dans le fleuve St-Lauret ” , Annexe no 6. Rapport soumis au comité d'étude sur le fleuve St-Laurent par la direction générale des eaux intérieures, p173, 1978.
- Elzeky M. and Attia Y.A. “ Effect of bacterial adaptation on kinetics and mechanisms of bioleaching ferrous sulfides ” , Chem. Eng. J., 56, pp. 115-124, 1995.
- Förstner U. “ Chemical forms and reactivities of metals in sediment ” ,In : Chemical Methods for Assessing Bioavailable Metals in Sludges and Soils, R. Leschhber *et al.* (eds), Elsevier, London, pp.1-10,1985.
- Förstner U. “ Contaminated sdeiment ” , In lecture Notes in Earth Sciences, eds. Bhattacharij, *et al.*, pp.1-157,1989.
- Förstner U., Ahlf W., Calmano W. and Kersten M. “ Sediment criteria development ” , In: Heling D., Rothe P., Förstner U. and Stoffers P. (Eds.) Sediment and Environmental Chemisty. Springer, Berlin, pp.311-338, 1990.
- Förstner U, Ahlf W. and Calmano W. “ Sediment quality Objectives and Criteria

- Development in Germany ” , *Wat. Sci. Tech.*, 28, pp.307-314, 1993.
- Fuller C.C., Davis J.A., Cain D.J., Lamothe P. J., Fernandez G., Vargas J. A. and Murillo M. M. “ Distribution and transport of sediment-bound metal contaminations in the Rio Grande de Tarcoles, Costa Rioca (Central America) ” , *Wat. Res.*, 24, pp.805-812, 1990.
- Gunn A.M., Winnard D.A. and Hunt D.T.E. “ Trace metal speciation in sediment and soil: an overview from a water industry perspective ” , In *Metal Speciation; Theory, Analysis and Application*, eds J. Kramer and H. E. Allen, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, pp.263-264, 1988.
- Hayes T.D., Jewell W.J. and Kabrick R.M. “ Heavy metals removal from sludges using combined biological/chemical treatment ” , *Proc. 34th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., West Lafayette, Indiana, pp.529-543, 1980.
- He X.T., Logan T.J. and Traina S.J. “ Physical and chemical characteristics of selected U.S. municipal solid waste composts, *J. Environ. Qual.*, 24, pp. 543-552,1995.
- Hiromitsu S., Yotaka K. and Kazuo S. “ Distribution of heavy metals in water and sieved sediment in the Toyohira river ” , *Wat. Res.*, 20, pp.559-567, 1986.
- Janssen A.J.H., Sleyster R., Van Der Kaa C., Jochemsen A., Bontsema J., Lettinga G. “Biological sulfide oxidation in a fed-batch reactor”, *Biotechnol. Bioeng.*, 47, pp.327-333, 1995.
- Jain D.K. and Tyagi R.D. “Leaching of heavy metals from anaerobic sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria” , *Enzyme Microb. Technol.*, 14, pp. 376-383, 1992.
- Jenkins R. L., Benjamin J. S., Marvin L. S. Rodger B., Lo M. P. and Huang R. T. “ Metal removal and recovery from municipal sludge ” , *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 53, pp.25-32,1981.

- Juan G.M. and Sosa A.M. " Trace metals in Valencia lake (Venezuela) sediment " , *Wat. Air Soil pollut.*, 77, pp.141-150,1994.
- Kabata-Pendias A. " Trace metals in soils in Poland-occurrence and behaviour", *Trace Subst. Environ. Health*, 25, pp.53-70, 1992.
- Karavaiko G.I., Rossi G., Agates A.D., Groudev S.N. and Avakyan Z.A. " Biogeotechnology of Metals: Manual for International Project GKNT", Moscow, Soviet Union, 1988.
- Keraten M. and Förstner U. " Geochemical characterization of the potential trace metal mobility in cohesive sediments " , *Geo-Marine Letters*, 11, pp. 184-187, 1991.
- Kiff R.J. and Brown S. " The development of an oxidative acid hydrolysis process for sewage sludge detoxification " *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, September, pp.159, 1981.
- Kitada K., Ito A., Yamada K., Aizawa J. and Umita T. " Biological leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using indigeneous sulfur-oxidizing bacteria and sulfur waste in a closed system " , *Proceeding of 1st World Water Congress of the International Water Association*, pp.359-366, 2000.
- Leving C. D. " The ecologival consequences of dredging and dredge spoil disposal in Canadian Waters. NRCC # 18130 " , pp.140, 1982.
- Literathy P., Nasser Ali L., Zarba M.A. and Ali M.A. " The role and problems of monitoring bottom sediment for pollution assessment in the coastal marine environment", *Wat. Sci. Technol.*, 19, pp. 781-792,1987.
- Lo S.L. and Chen Y. H. " Extracting heavy metals from municipal and industrial sludges " , *Sci. Total Environ.*, 90, pp.99-116, 1990.
- Lombardi A. T. and Garcia O. Jr. "Biological leaching of Mn, Al, Zn, Cu and Ti

- in an anaerobic sewage sludge effectuated by *Thiobacillus ferrooxidans* and its effect on metal partitioning”, *Wat. Res.*, 36, pp.3193-3202, 2002.
- Luoma S.N. “ Can we determine the biological availability of sediment-bound trace element ? ” , *Hydrobiology*, 176/177, pp.379-396, 1989.
- Marquenie J.M. “ Bioavailability of micropollutants ” , *Environ. Technol. Lett.*, 6, pp.351-358, 1985.
- Mercier G., Chartier M. and Couillard D. “ Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediment ” , *Wat, Res.* , 30, pp.2452-2464, 1996.
- Mcintosh A. “ Trace metals in freshwater sediment: a review of the literature and an assessment of research needs ” , In: *Metal Ecotoxicology: Concepts and Application*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, pp.243-260, 1991.
- Mulligan C.N., Yong R.N. and Gibbs B.F. “ Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation ” , *Eng. Geol.*, 60, pp.193-207,2001.
- Nelson D.W. and Sommer L.E. “ Total carbon, organic carbon and organic matter ” , In: Page, A.L. (Eds.). *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological properties*. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, U.S.A., pp.538-580, 1982.
- Noel R. Krieg, John G. Hol, bacteria, “ *Bergy’s Manual of Systematic Bacteriology* ” , pp.1845, 1984.
- Olver J.W., Kreye W.C. and King P.H. “ Heavy metal release by chlorine oxidation of sludge ” , *J. Wat. Pollut. Control Fed*, 47, pp.2490-2497, 1975.
- Pardo R., Barrado E., Perez L. and Vega M. “ Determination and speciation of heavy metal in sediment of the Pisuerga river ” , *Wat. Res.*, 24, pp.

337-343, 1990.

- Perez-Cid B., Lavilla I. and Bendicho C. “ Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound ” , *Analytica Chimica Acta*, 360, pp.35-41, 1998.
- Raad A.A. “ Manual on soil sampling and methods of analysis ” , in J. A. McKeague (ed). *Soc. Soil Sci.*, Ottawa. ON., 1978.
- Ramos L., Hernandez L.M. and Gonzalez M.J. “ Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils or near Donana National Park ” ,*J. Environ. Qual.*, 23, pp.50-57, 1994.
- Richard L. Jenkins, Benjamin J. Scheybeler, Marvin L. Smith, Rodger Baird, Mingon P. Lo and Roger T. Haug “ Metal removal and recovery from municipal sludge ” , *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 53, pp.25-32, 1981.
- van Ryssen R., Leermakers M. and Baeyens W. “ The mobilization potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification ” , *Environ. Sci. Policy* , 2, pp.75-86, 1999.
- Rauret G. “ Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment ” , *Talanta*, 46, pp.449-455, 1998.
- Schönborn W. and Hartmann H. “ Bacterial leaching of metals from sewage sludge ” , *Eur. J. appl. Microbiol. Biotechnol.*, 5, pp.305-313, 1978.
- Seidel H., Ondrusch K. J., Morgenstern P. and Stottmeister U. “ Bioleaching of heavy metals from contaminated aquatic sediments using indigenous sulfur-oxidizing bacteria : a feasibility study “ *International Conference on Contaminated Sediments, Preprints, Vol. I*, pp.420-427, 1997.
- Seidel A., Zimmels Y. and Armon R. “ Mechanism of bioleaching of coal fly ash by *Thiobacillus thiooxidans* ” , *Chem. Eng. J.*, 837, pp.123-130, 2001.
- Shea D. “ Developing national sediment quality criteria ” , *Environ. Sci.*

- Technol., 102, pp.313-328, 1988.
- Singh S.P., Tack F.M. and Verloo M.G. " Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils " ,*Wat. Air Soil Pollut.*, 22, pp.1256-1261, 1998.
- Sreekrishnan T.R., Tyagi R.D., Blais J.F. and Campbell P.G.C. " Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge - I. effects of process parameters " , *Wat. Res.*, 27, pp.1641-1651, 1993.
- Sreekrishnan T.R. and Tyagi R.D. " Sensitivity of metal-bioleaching operation to process variables " , *Proc. Biochem.*, 30, pp.69-80, 1995.
- Sreekrishnan T.R., Tyagi R.D., Blais J.F., Meunier N. and Campbell P.G.C. " Effect of sulfur concentration on sludge acification during the SSDML process s " , *Wat. Res.*, 30, pp.2278-2738, 1996.
- Tasi L. J., Yu K.C., Chang J.S. and Ho S.T. " Fractionation of heavy metals in sediment cores from the Ell-Ren river, Taiwan " *Wat. Sci. Technol.*, 37, pp. 217-224, 1998.
- Tessier A., Gampbell P., and Bisson M. " Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals " , *Anal. Chem.*, 51, pp. 844-851, 1979.
- Tessier A., Rapin F. and Carignan R. "Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides", *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 47, pp.1091 -1098, 1985.
- Tessier A. and Campbell P.G.C. "Partitioning of trace metals in sediment and it relationship to their accumulation in benthic organisms", In *metal speciation in the Environment*, eds Broekaert J. A. C., Gucer S. and Adams F., Springer, Berlin, Germany, pp.545 -563, 1990.
- Tyagi R.D. and Couillard D. "Bacterial leaching of metals from digested sewage sludge", *Proc. Biochem.*, 22, pp.114 -117, 1987.

- Tyagi R.D., Couillard D. and Tran F.T. "Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods", *Environ. Pollut.*, 50, pp.295 -316, 1988.
- Tyagi R.D. and Couillard D. "Bacterial leaching of metals from sludge" , In *Encyclopedia of Environmental Control Technology*. (Edited by Cheremisinoff P. E.). Library of environmental Pollution control Technology, Gulf Publishing Co., Texas, Vol. 3, pp. 557-591, 1989.
- Tyagi R.D., Couillard D. and Tran F.T. " Studies on microbial leaching of heavy metals from municipal sludge " , *Wat. Sci. Technol.*, 22, pp.229-238, 1990.
- Tyagi R.D., Couillard D. and Grenier Y. " Effects of medium composition on the bacterial leaching of metals from digested sludge " , *Environ. Pollut.*, 71, pp.57-67, 1991.
- Tyagi R.D. and Tran F.T. " Microbial leaching of metals from digested sewage sludge in continuous system " , *Environ. Technol. Letters*, 12, pp.303-312, 1991.
- Tyagi R.D., Blais J.F., Auclair J.C. and Meunier N. " Bacterial leaching of toxic metals from municipal sludge: influence of sludge characteristics " , *Wat. Environ. Res.*, 65, pp.196-204, 1993.
- Tyagi R.D., Sreekrishnan T.R., Blais J.F. and Campbell P.G.C. " Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge - III. temperature effects " , *Wat. Res.*, 28, pp. 2367-2375, 1994.
- Tyagi R.D., Meunier N. and Blais J.F. " Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching - effect of temperature " , *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 46, pp.422-431, 1996.
- Tyagi R.D., Blais J.F., Meunier N., and Benmoussa H. " Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching - effect of sludge solids

- concentration ” , *Wat. Res.*, 31, pp.105-118, 1997.
- U.S. EPA, “ Guide to Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Wastes ” , SW-872 Office of Solid Waste and Emergency Response , Washington, DC, 1982.
- U.S. EPA, “ Selecting Remediation Techniques for Contaminated Sediment ” , EPA-823-B93-001 U.S. Environmental Protection Agency, 1993.
- U.S. EPA, “ EPA ’ s Contaminated Sediment Management Strategy ” , EPA-823-R-98-001 U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
- Warran L.A. and Zimmerman A.P. “ Trace metal-suspended particulate matter associations in a fluvial system: physical and chemical influences ” ,In : *Particulate Matter and Aquatic Contaminants*, ed. S. S. Rao, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, pp.127-155,1993.
- Wong L. and Henry J.G. “ Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge ” , *Wat. Pollut. Res. J. Can.*, 18, pp.151-162, 1983.
- Wong L. and Henry J.G. “ Decontaminating biological sludge for agricultural use ” , *Wat. Sci. Technol.*, 17, pp.575-586, 1984.
- Wong L. and Henry J.G. “ Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge ” , In *Biotreatment Systems* (Edited by Wise, D.L.) CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp.125-169, 1988.
- Xiang L., Chan L.C. and Wong J.W.C. “ Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria ” ,*Chemosphere*, 41, pp.283-287, 2000.
- Yu K.C., Ho S.T., Chang J.K. and Lai S.D. “ Multivariate correlation of water quality, sediment and benthic bio-community components in Ell-Ren river system, Taiwan ” , *Wat. Air and Soil Pollut.*, 84, pp.31-49, 1995.
- Yu K.C., Ho S.T., Tasi L.J., Chang J.S. and Lee S.Z. “ Remobilization of zinc

from Ell-Ren river sediment fractions affected by EDTA, DTPA and EGTA ” ,Wat. Sci. Tech., 34, pp.125-132, 1996.

Yu K.C., Ho S.T., Chang J.S. and Tasi L.J. “ Remobilizations of lead, nickel and copper from Ell-Ren river sediment fractions affected by EDTA, DTPA and EGTA ” ,Toxicol. and Environ. Chem., 58, pp.85-101, 1997.

Yu K.C., Ho S.T., Tsai L.J., Hong M.Y., Chang J.S., and Chang J.K. “ Assessing the toxicity of heavy metals in the ELL-REN river sediment by using acid volatile sulfide and simultaneously extracted metal ” , 3rd IWA Specialized Conference on Hazard Assessment and Control of Environments, Otsu, Japan, 1999.

